

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1974.1.05>

УДК 535.37

А. КУЗНЕЦОВ, И. ЯЭК, В. СЕМАН, Л. ПУНГ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЭПР АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ СУЛЬФИДА И ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Для окрашенных в парах металлического кальция или цинка порошкообразных CaS и CaO изучена люминесценция и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). На основании установленной корреляции между количествами центров свечения и парамагнитных центров установлено, что в процессе аддитивного окрашивания в фосфорах наряду с F -центрами образуются парамагнитные центры свечения, связанные, вероятно, с междуузельными ионами Ca_i^+ и Zn_i^+ . Обсуждается возможный механизм аддитивного окрашивания изученных веществ.

Введение

В настоящее время изучению центров окраски, образующихся при аддитивном окрашивании соединений типа $\text{Al}_2\text{B}_2\text{V}_6$, уделяется много внимания, но из-за экспериментальных трудностей, связанных с получением монокристаллов и их окраской, они изучены еще недостаточно.

В работах [1-5] на основе исследования спектров оптического поглощения, ЭПР, фарадеевского вращения и люминесценции аддитивно окрашенных монокристаллов CaO однозначно идентифицированы F -центры. В [6] проведен теоретический расчет оптических параметров F -центра для соединений MgO , CaO , SrO , NaCl , KCl , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , показавший для окислов щелочноземельных элементов хорошее совпадение с экспериментом. Экспериментальных данных относительно положения полос оптического поглощения и излучения для F' -центра (анионная вакансия, захватившая два электрона) еще недостаточно для надежной идентификации. В [7] проведен теоретический расчет структуры спектра электронных состояний F' -центра для MgO , CaO , KCl и NaCl . Ввиду малочисленности экспериментальных данных о F' -центрах в соединениях MgO и CaO (см. [3, 4, 8]), сейчас еще рано проводить сравнения с теоретическим расчетом. F -центры в сульфидах щелочноземельных металлов обнаружены только по парамагнитному поглощению [1], за исключением ZnS и CaS , для которых исследованы и оптические характеристики F -центров (см., напр., [9-11]).

В [9, 10] на основании обнаруженной корреляции между интенсивностью оптического поглощения в полосе $\lambda_m = 500 \text{ нм}$ и интенсивностью парамагнитного поглощения идентифицированы F -центры в порошкообразных CaS -фосфорах, подвергнутых механической прессовке.

Настоящая работа является продолжением исследований [9, 10] и имеет целью изучение люминесценции и парамагнитного поглощения центров окраски в аддитивно окрашенных CaS и CaO .

Объекты исследования и методика эксперимента

Объектами исследования в настоящей работе являлись порошкообразные, преднамеренно не активированные фосфоры CaS и CaO . CaS с фазовой чистотой 95—98% получен восстановлением CaSO_4 в водороде. CaO получен обжигом CaCO_3 в кварцевой ампуле при температуре 1100°C в течение 4—5 ч. Аддитивное окрашивание объектов проводилось нагревом фосфора в присутствии металлического Ca или Zn в запаянной кварцевой ампуле в пламени ацетиленовой горелки. Металлический Ca (Zn) помещался на дно ампулы в количестве, достаточном для поддержания давления насыщенных паров металла в процессе всего окрашивания. Перед запайкой ампулы объект предварительно нагревался до $150\text{--}200^\circ\text{C}$ под откачкой от форвакуумного насоса для удаления адсорбированных паров воды. Время прогрева в процессе аддитивного окрашивания составляло 20 мин при температуре $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ (температура оценивалась визуально по свечению кварца). Для выделения объектов, окрашенных в различной степени (в зависимости от удаления его от дна ампулы), аддитивно окрашенный образец делился на 3—4 части. Кроме аддитивного окрашивания исследуемых объектов, использовался и способ окрашивания порошкообразных фосфоров механической прессовкой. Давление на порошки варьировалось в пределах $7000\text{--}15000\text{ кг/см}^2$. Прессовка осуществлялась на гидравлическом прессе при комнатной температуре и естественном освещении. Возбуждение образцов осуществлялось ксеноновой лампой через монохроматор спектрофотометра СФ-4. Свечение образцов, разложенное в спектр монохроматорами ДМР-4 или УМ-2, регистрировалось фотоумножителями ФЭУ-38, ФЭУ-62 и ФЭУ-83. Измерение спектров диффузного отражения проводилось на спектрофотометре СФ-10. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре РЭ-1301 трехсантиметрового диапазона.

Экспериментальные данные

Ниже проведено сопоставление оптических и парамагнитных характеристик аддитивно окрашенных (АО) и прессованных образцов CaS . Эти данные, в свою очередь, сравниваются с аналогичными данными для CaO .

1. Диффузное отражение. АО в присутствии металлического Ca CaS -фосфоры в зависимости от положения в ампуле и условий окраски имеют цвет от светло-розового до темно-коричневого, а прессованные образцы CaS — розовый. В спектре диффузного отражения $\text{CaS}\text{--Ca}$ наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в области 500 нм (см. рис. 1). В случае прессованного образца CaS аналогичная полоса является более узкой (не содержит длинноволновой компоненты). Это явление естественно объяснить, предположив, что в случае АО объектов образуется по крайней мере два типа центров окраски, обуславливающих наблюдаемый вид спектра поглощения. Таким образом, в обоих случаях окрашивания в CaS возникают общие типы центров окраски.

2. Спектры ЭПР. Спектры парамагнитного поглощения для АО CaS и CaO приведены на рис. 2. Численные данные о g -факторах и полуширинах линий ЭПР изученных объектов сведены в табл. 1.

Как видно из рис. 2а, спектр сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} содержит две группы линий, возникновение которых связано, вероятно, с наличием в объекте двух различных типов марганцевых центров.

В то время как в прессованных образцах CaS и CaO наблюдается только один тип парамагнитных центров, в АО образцах наряду с этими центрами возникают новые с характеристиками, зависящими от металла, в котором проведено АО.

В полосе 500 нм между величиной оптического поглощения и амплитудой линии парамагнитного поглощения ($g = 2,0032$) в АО CaS наблюдается корреляция. На основании изложенного выше, а также результатов, полученных из [9, 10], можно заключить, что упомянутые характеристики в АО и прессованных образцах CaS принадлежат F -центру.

Наши данные о величине g -фактора F -центров в CaS хорошо совпадают с данными работы [1], где получено $g = 2,0033$. Для сравнения укажем, что в монокристаллах ZnS F -центр обладает двумя полосами оптического поглощения — 430 нм и 545 нм [11] и обуславливает в спектре ЭПР линию с $g = 2,0034 \pm 0,0005$ и полушириной $\Delta = (0,1 - 0,2)$ гс при 77° К [12]. По данным работы [13], линия

в спектре ЭПР для CaO—Ca с $g = 2,0000 \pm 0,0005$ принадлежит F -центру. Необходимо отметить, что в наших объектах структура линии F -центра в CaO несколько отличается от сверхтонкой структуры, изученной в [13] и связываемой с взаимодействием s -электрона F -центра со спином ядра ^{43}Ca . Природа структуры линии F -центра для наших объектов остается пока невыясненной. Аналогичная линия наблюдается и в прессованных образцах CaO. Природа остальных одиночных линий в АО CaS и CaO будет обсуждена ниже.

3. Спектры возбуждения и излучения. Прессовка или АО образцов CaS и CaO приводит к возникновению ряда новых цент-

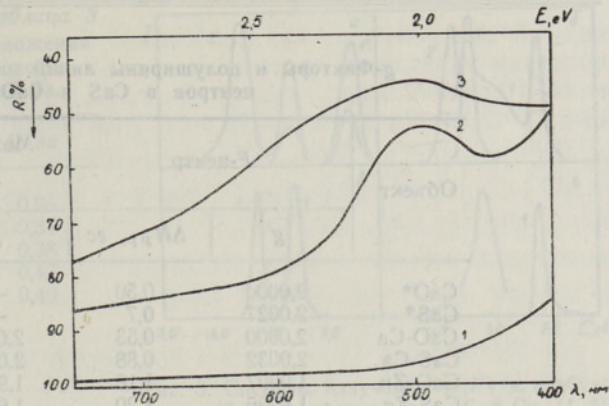


Рис. 1. Спектры диффузного отражения: CaS — неактивированный (1), CaS — прессованный образец (2), CaS-Ca (3).

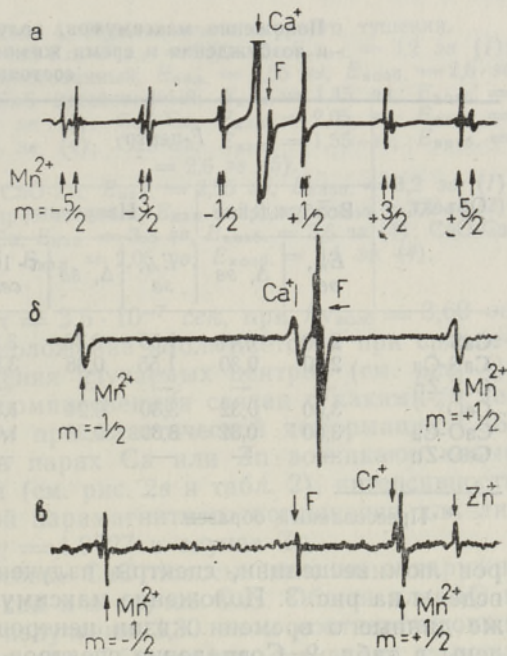


Рис. 2. Спектры ЭПР: CaS-Ca (а), CaO-Ca (б), CaS-Zn (в).

Таблица 1

g-Факторы и полуширины линий парамагнитных центров в CaS и CaO

Объект	F-центр		Междуузельный ион Ca _i ⁺ (Zn _i ⁺)	
	<i>g</i>	ΔH_{pp} , гс	<i>g</i>	ΔH_{pp} , гс
CaO*	2,0000	0,50	—	—
CaS*	2,0027	0,7	—	—
CaO-Ca	2,0000	0,53	2,0039	1,27
CaS-Ca	2,0032	0,88	2,0164	2,92
CaO-Zn	1,9997	1,16	1,9723	0,96
CaS-Zn	1,9996	1,20	1,9727	1,19

* Прессованный образец;
 $\Delta g = \pm 0,0005$;
 $\Delta(\Delta H_{pp}) = \pm 0,10$ гс.

Таблица 2

Положение максимумов, полуширины полос излучения и возбуждения и время жизни центров в возбужденном состоянии

Объект	F-центр					Междуузельный ион Ca _i ⁺ (Zn _i ⁺)				
	Возбуждение		Излучение			Возбуждение		Излучение		
	E_m , эв	Δ , эв	E_m , эв	Δ , эв	$\tau \cdot 10^{-7}$ сек	E_m , эв	Δ , эв	E_m , эв	Δ , эв	$\tau \cdot 10^{-7}$ сек
CaS*	2,60	0,41	1,55	0,38	3,5	—	—	—	—	—
CaS-Ca	2,60	0,30	1,55	0,38	3,5	3,10	0,5	2,05	0,19	2,0
CaS-Zn	—	—	—	—	—	3,20	0,25	2,55	0,25	3,5
CaO*	3,60	0,32	3,30	0,24	1,0	—	—	—	—	—
CaO-Ca	3,60	0,32	3,30	0,26	1,0	3,10	0,5	2,05	0,19	2,0
CaO-Zn	—	—	—	—	—	3,20	0,25	2,55	0,25	3,5

* Прессованный образец.

ров люминесценции, спектры излучения и возбуждения которых приведены на рис. 3. Положение максимумов полос, их полуширина, а также данные о времени жизни центров в возбужденном состоянии сведены в табл. 2. Совпадение спектров возбуждения в полосе излучения 1,55 эв как АО, так и прессованных образцов CaS с положением полосы оптического поглощения F-центров, а также наблюдаемая пропорциональность между амплитудой линии ЭПР ($g = 2,0032$) и интенсивностью в полосе излучения 1,55 эв дают основание предполагать, что нами обнаружено свечение F-центров в CaS. В табл. 3 приведены данные о положении максимума излучения и полуширине полосы излучения F-центров в CaS—Ca при различных температурах.

Прессованные образцы CaS имеют, кроме полосы F-центров, дополнительную полосу излучения с максимумом 1,45 эв, возбуждаемую при 3,60 эв (см. рис. 3а). Температурная устойчивость этой полосы излучения гораздо выше устойчивости F-полосы. При отжиге образца до 450° С полоса возбуждения 2,6 эв (F-полоса) полностью исчезает, в то время как полоса 3,60 эв уменьшается только на 20%. Резко отличается также время жизни этих центров в возбужденном состоянии при

Таблица 3

Температурная зависимость положения максимума и полуширины полосы излучения F -центров для CaS-Ca .

T , °К	E_m , эВ	Δ , эВ
80	1,50	0,26
120	1,52	0,34
172	1,54	0,38
238	1,58	0,47
296	1,61	0,49

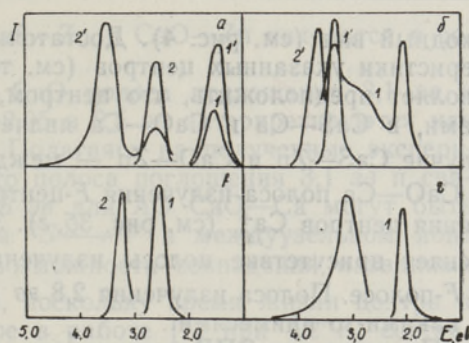


Рис. 3. Спектры излучения (I, I') и возбуждения ($2, 2'$) фосфоров: a — CaS-Ca ($1, 2$), CaS прессованный ($1', 2'$); b — CaO-Ca (1), CaO прессованный ($1', 2'$); ν — CaS-Zn ; z — CaO-Ca .

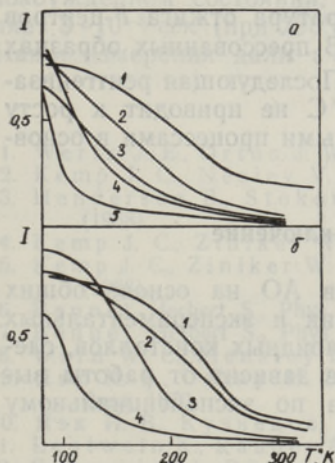


Рис. 4. Кривые температурного тушения.

a — CaS-Zn , $E_{\text{изл.}} = 2,55$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 3,2$ эВ (1); CaS прессованный, $E_{\text{изл.}} = 1,55$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 2,6$ эВ (2); CaS прессованный, $E_{\text{изл.}} = 1,45$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 3,6$ эВ (3); CaS-Ca , $E_{\text{изл.}} = 2,05$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 3,1$ эВ (4); CaS-Ca , $E_{\text{изл.}} = 1,55$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 2,6$ эВ (5).

b — CaO-Zn , $E_{\text{изл.}} = 2,55$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 3,2$ эВ (1); CaO прессованный, $E_{\text{изл.}} = 3,3$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 3,6$ эВ (2); CaO-Ca , $E_{\text{изл.}} = 3,3$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 3,6$ эВ (3); CaO-Ca , $E_{\text{изл.}} = 2,05$ эВ, $E_{\text{возб.}} = 3,1$ эВ (4).

80°K (в случае $h\nu_{\text{возб}} = 2,6$ эВ $\tau = 3,5 \cdot 10^{-7}$ сек, при $h\nu_{\text{возб}} = 3,60$ эВ $\tau = 7,2 \cdot 10^{-6}$ сек). Аналогичное положение наблюдается и при сравнении кривых температурного тушения изучаемых центров (см. рис. 4). Можно думать, что этот центр люминесценции связан с какими-то дефектами решетки, возникающими при пластической деформации CaS . При аддитивном окрашивании в парах Ca или Zn возникают новые полосы излучения и возбуждения (см. рис. 2в и табл. 2), интенсивность которых коррелирует с величиной парамагнитного поглощения для линий $g = 2,0104$ в случае Ca и $g = 1,9727$ в случае Zn .

Возникающие при АО и прессовке CaO полосы свечения обнаруживают такие же закономерности, как и в случае CaS . Общая для АО и прессованных образцов полоса излучения $3,30$ эВ и соответствующая полоса возбуждения $3,60$ эВ (см. рис. 3б) хорошо совпадают с полученными в [3] данными для излучения и поглощения F -центров в монокристаллах CaO-Ca , связанными с электронными переходами ${}^1S \longleftrightarrow {}^1P$. Это согласие в экспериментальных данных показывает, что порошкообразные объекты вполне применимы для изучения центров окраски в AlVVI .

Дополнительные полосы излучения и возбуждения, возникающие при АО CaO в парах Ca или Zn , характерны для применяющегося при окрашивании металла (см. рис. 3г и табл. 2). Их интенсивность коррелирует с амплитудой соответствующих линий в спектре ЭПР. Обращает на себя внимание и тот факт, что дополнительные полосы излучения и возбуждения в CaS-Ca (Zn) и CaO-Ca (Zn) очень близки, их характеристики в пределах экспериментальной ошибки совпадают. Кривые температурного тушения этих центров для обоих фосфоров имеют

сходный вид (см. рис. 4). Достаточно близки и парамагнитные характеристики указанных центров (см. табл. 1). Такая закономерность позволяет предположить, что центром, обладающим указанными свойствами, в CaS—Ca и CaO—Ca является междуузельный ион Ca_i^+ , а в случае CaS—Zn и CaO—Zn — междуузельный ион Zn_i^+ . Отметим, что в CaO—Ca полоса излучения F -центров перекрывается полосой возбуждения центров Ca_i^+ (см. рис. 3б, г). Это приводит к реабсорбции и объясняет присутствие полосы излучения Ca_i^+ -центров при возбуждении в F -полосе. Полоса излучения 2,8 эв (см. рис. 3б) связана, по-видимому, с какими-то примесями.

По изучению ЭПР установлено, что температура отжига F -центров и Ca_i^+ -центров в CaS—Ca составляет 750°C . В прессованных образцах CaS температура отжига F -центров $\sim 300^\circ\text{C}$. Последующая рентгенизация CaS—Ca после отжига образца до 750°C не приводит к росту числа F -центров, что связано, вероятно, с ионными процессами в основном веществе.

Обсуждение результатов и заключение

Из теоретического рассмотрения процессов АО на основе общих представлений контакта металл—полупроводник и экспериментальных данных [14, 15], полученных для АО щелочногалоидных кристаллов, следует, что равновесная концентрация F -центров зависит от работы выхода электронов из окрашивающего металла по экспоненциальному закону

$$N_F^0 \sim \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right),$$

где N_F^0 — равновесная концентрация центров в кристалле, ϕ — работа выхода электрона из окрашивающего металла, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Оценка по этой формуле для отношения числа равновесных F -центров в случае АО металлическим Ca к числу равновесных F -центров при АО металлическим Zn при температуре 1600°K составляет величину $2 \cdot 10^4$. Наши экспериментальные данные по АО CaS и CaO находятся в качественном согласии с выводами данной теории. Необходимо отметить, что в тех образцах, которые находились в непосредственном контакте с окрашивающим металлом, концентрация F -центров часто была ниже, чем у образцов следующих за ними, причем концентрация междуузельных ионов Ca_i^+ и Zn_i^+ была обратной по отношению к концентрации F -центров. Этот факт можно объяснить тем, что в процессе АО компенсация избыточного отрицательного заряда, возникающего при захвате электрона анионной вакансией, может частично осуществляться благодаря диффузии положительно заряженных ионов Ca_i^+ (Zn_i^+) из окрашивающего металла в междуузлия решетки основного вещества. При этом основным механизмом компенсации заряда следует считать диффузию отрицательно заряженных анионов на поверхность кристалла.

В работах [16–19] показано, что АО, облучение нейтронами или быстрыми электронами порошкообразных и монокристаллических образцов ZnO приводит к появлению центров окраски, имеющих полосу поглощения с максимумом 3,03 эв и связанную с ней полосу излучения с максимумом 2,45 эв. Эти полосы связываются в названных выше работах с электронными переходами в междуузельных ионах цинка. Ре-

зультаты наших экспериментов с CaS—Zn и CaO—Zn находятся в согласии с этой интерпретацией.

В [3] для АО монокристаллов CaO полоса поглощения 3,1 эв и связанные с ней полосы излучения 2,05 и 2,5 эв интерпретируются как электронные переходы в F' -центре. Полагаясь на полученные экспериментальные данные, мы считаем, что полоса поглощения 3,1 эв и связанная с ней полоса излучения 2,05 эв для АО CaO—Ca могут быть отнесены к электронным переходам ${}^2S \longleftrightarrow {}^2P$ в междуузельном ионе Ca_i^+ . Это, конечно, не исключает возможности совпадения названных полос для этих двух типов центров, поскольку время жизни центра в возбужденном состоянии, полученное в работе [3] при 4,2° К, составляет $3 \cdot 10^{-3}$ сек (при 298° К наблюдается длительная фосфоресценция). Наши измерения дали $\tau \leq 2 \cdot 10^{-7}$ сек при 298° К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wertz J. E., Orton J. W., Auzins P. V., Trans. Faraday Soc., **31**, 140 (1961).
2. Kemp J. C., Neeley V. I., Phys. Rev., **132**, 215 (1963).
3. Henderson B., Stokowski S. E., Ensign T. C., Phys. Rev., **183**, 3, 826 (1968).
4. Kemp J. C., Ziniker W. M., Hensley E. B., Phys. Letters, **25A**, 43 (1967).
5. Kemp J. C., Ziniker W. M., Glaze J. A., Cheng J. C., Phys. Rev., **171**, 1024 (1968).
6. Bennet Herbert S., Phys. Rev., **184**, 3, 918 (1969).
7. Bennet Herbert S., Phys. Rev., **1**, 4, 1702 (1970).
8. Ward W. C., Hensley E. B., Bull. Am. Phys. Soc., **10**, 3017 (1965).
9. Яэк И. В., Сахку И. Э., Отс А. Э., Мат-лы XIX совещ. по люминесценции, Рига, 1970.
10. Яэк И. В., Кузнецов А. С., Отс А. Э., Тр. ИФА АН ЭССР, № 41 (1972).
11. Leutwein K., Räuber A., Schneider J., Solid State Commun., **5**, 783 (1967).
12. Schneider J., Räuber A., Solid State Commun., **5**, 779 (1967).
13. Tench A. J., Nelson R. L., Proc. Phys. Soc., **92**, 1055 (1967).
14. Шибанов А. С., ФТТ, **7**, 312 (1965).
15. Шибанов А. С., ФТТ, **8**, 505 (1966).
16. Shagawsky E., Z. Physik, **135**, 318 (1953).
17. Heiland G., Mollwo E., Stöckmann, Advan. Solid State Phys., **8**, 191 (1959).
18. Шехтнер Л. Н., Мясников И. А., Пшечиецкий С. Я., Мат-лы V совещ. по люминесценции, Тарту, 1957.
19. Vense W. E., Sibley W. A., Keller F. J., Chen Y., Phys. Rev., **167**, 3, 828 (1968).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/VI 1973

A. KUZNETSOV, J. JAEK, V. SEEMAN, L. PUNG

ADDITIIVSELT VÄRVITUD KALTSIUMSULFIIDI JA KALTSIUMOKSIIDI LUMINESTSENTS NING EPR

Artiklis esitatakse additiivselt värvitud ja plastiliselt deformeeritud kaltsiumsulfiidi ning kaltsiumoksiidi luminestsentskarakteristikute ja paramagneetilise neeldumise mõõtmise tulemused. 2,5 eV neeldumisriba 1,5 eV-kiirguse intensiivsuse ja paramagneetilise neeldumise ($g = 2,0032$) vahelise korrelatsiooni alusel identifitseeriti F -tsentrid CaS-s . Värvimisel kaltsiumi või tsingi aurudes peale F -riba tekkivad lisaneeldumisribad on iseloomulikud kasutatavale metallile. Leiti, et vastavate kiirgusribade intensiivsused ja EPR-neeldumine korreleeruvad. Tõenäoliselt on tegemist võrevahelise kaltsiumi (Ca_i^+) või tsingiga (Zn_i^+). On määratud nende tsentrite ergastatud seisundite eluead, samuti temperatuurse kustutamise käik.

A. KUZNETSOV, I. JAEK, B. SEEMAN, L. PUNG

THE LUMINESCENCE AND E.S.R. OF ADDITIVELY COLOURED
CALCIUM SULPHIDE AND CALCIUM OXIDE

The luminescence and paramagnetic absorption of the additively coloured and plastically deformed samples of CaS and CaO were investigated. F-centres in CaS were identified by means of the correlation between the intensities of the optical absorption in the 2.5 eV band, the emission on the 1.55 eV band and the E.S.R. signal ($g = 2.0032$). The additional emission bands originated as a result of the additive colouring in the vapours of calcium or zinc are characteristic of the metal used in the treatment. A correlation between the intensities of these emission bands and the E.S.R. peak-heights was established.

It was supposed that these centres are the interstitial ions of Ca (Zn_i^+). The destruction of F- and Ca_i^+ -centres in CaS—Ca occurs at 750°C.

The life-time parameters of the centres in the excited state as well as temperature-quenching data in the temperature range from 80 to 320°K were obtained.