

Влияние магнитного поля на фотолюминесценцию примеси Eu в процессе ее агрегирования в кристаллах NaCl

Р. Б. Моргунов¹⁾, С. З. Шмурак, Б. К. Пономарев, А. А. Баскаков, В. И. Кулаков

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2002 г.

Обнаружено влияние магнитного поля с индукцией до 20 Тл на спектры возбуждения фотолюминесценции в кристаллах NaCl:Eu в процессе агрегирования примеси в комплексы. Установлено, что изменение спектров необратимо и наблюдается после закаливания кристаллов на ранних стадиях образования малоатомных метастабильных комплексов, содержащих примесно-вакансионные диполи $\text{Eu}^{2+}\text{-V}$. Выявлены корреляции во времени между возникновением магнитоэластического эффекта и изменением оптических свойств кристаллов в магнитном поле.

PACS: 61.72.Nh

Обнаружение магнитоэластических эффектов (МПЭ) в ионных кристаллах [1–10] и экспериментальное подтверждение предложенных в [9] спин-зависимых механизмов влияния магнитного поля (МП) на пластичность [11, 12] выявили новые аспекты физики структурных дефектов и поставили множество проблем в этой области. Несмотря на многочисленные свидетельства существования МПЭ в диэлектриках [1–12], металлах [13–15] и полупроводниках [16–20], до сих пор не удалось предложить всесторонне обоснованные модели подобных явлений. Главными препятствиями к этому являются, во-первых, отсутствие убедительных данных о типе атомов, из которых состоят дефекты, определяющие возникновение МПЭ, и, во-вторых, отсутствие прямых методов регистрации количества элементарных спинзависимых событий в МП. Косвенная информация о таких событиях, добываемая при изучении подвижности индивидуальных дислокаций и других характеристик пластичности, не дает возможности однозначно определить микроскопические параметры исследуемых дефектов.

Цель настоящей работы заключается в создании экспериментальных условий для обнаружения влияния МП на спектры возбуждения фотолюминесценции ионных кристаллов, в которых наблюдается МПЭ.

Методика. Для исследования были выбраны кристаллы NaCl:Eu (~ 0.01 ат.%), поскольку: 1) в этих кристаллах наблюдается МПЭ, который, согласно предположениям [10, 11], возникает вследствие вызванной МП структурной перестройки комплексов примесно-вакансионных (ПВ) диполей (ион Eu^{2+} + катионная вакансия V), являющихся стопорами для

дислокаций, 2) магнитные свойства ионов Eu^{2+} и некоторых их крупных комплексов хорошо известны (см. обзоры [21, 22]), 3) центры $\text{Eu}^{2+}\text{-V}$ в ионных кристаллах дают интенсивную фотолюминесценцию, спектр возбуждения которой чувствителен к агрегированию отдельных ПВ диполей в комплексы [21, 22].

Импульсы МП длительностью 10 мс и амплитудой B до 20 Тл генерировали в маловитковом соленоиде при разряде батареи конденсаторов. Магнитное поле с индукцией $B \sim 10$ Тл является “слабым” для исследуемой системы парамагнитных дефектов, поскольку энергия $\mu B \sim 10^{-3}$ эВ, которую оно способно сообщить иону Eu^{2+} с магнитным моментом μ ($\mu \sim \mu_B$, μ_B – магнетон Бора), на порядок величины меньше средней энергии термических флуктуаций $kT \sim 10^{-2}$ эВ при $T \sim 300$ К. Следовательно, принципиальное значение для обнаружения влияния “слабого” МП на физические свойства кристаллов имеет наличие неравновесных дефектов [11]. В наших опытах поиск влияния МП на спектры фотолюминесценции проводили в закаленных кристаллах, в которых присутствовали неравновесные комплексы ПВ диполей, и через ~ 50 ч после закаливания наблюдался магнитоэластический эффект [10].

Закаливание кристаллов производили после их прогрева в течение 1–2 ч при температуре 770 К путем охлаждения на медной пластине до температуры 293 К со средней скоростью ~ 5 К/с. Для предотвращения диффузионного проникновения в кристаллы кислорода, гидроксильных групп и т.п. термообработку проводили в атмосфере He или Ar.

Люминесценцию кристаллов возбуждали ультрафиолетовым светом лампы ДКСШ-120, прошедшим

¹⁾e-mail: morgunov@issp.ac.ru

через монохроматор МДР-4, и регистрировали с помощью второго монохроматора МДР-6 и фотоумножителя ФЭУ-106. Все спектры получали при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение. Закаливание вызывает растворение крупных комплексов ПВ диполей (преципитатов) [21, 22]. Соответствующие изменения в спектре люминесценции в результате закалива-

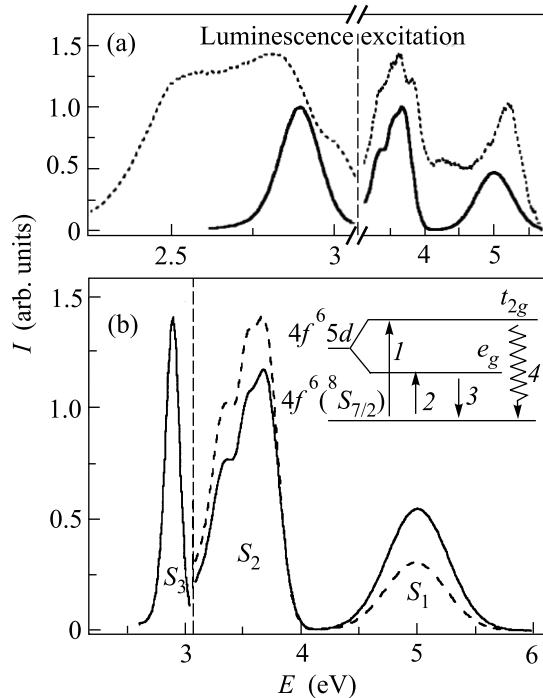


Рис.1. Спектр возбуждения фотолюминесценции (справа), регистрируемой при 428 нм ($E_{lum} = 2.90$ эВ), и спектр люминесценции (слева), возбуждаемой светом с длиной волны 350 нм ($E_{ex} = 3.7$ эВ) монокристаллов NaCl:Eu: (а) до (пунктир) и после (сплошная линия) закаливания, (б) до (сплошная линия) и после (штриховая кривая) экспозиции закаленных кристаллов в МП с $B = 20$ Тл. На врезке к рис.(б) показана система расщепленных кристаллическим полем электронных уровней ионов Eu^{2+} , между которыми происходят переходы под действием света. Нумерация переходов 1, 2, 3 совпадает с нумерацией полос S_1 , S_2 и S_3 . Безызлучательные переходы обозначены волнистой линией 4

ния кристаллов заключаются в исчезновении полос, приписываемых свечению преципитатов 3-х типов: 1) упорядоченных скоплений ПВ диполей вдоль плоскостей (301) (при энергии квантов излучаемого света $E_{lum} = 2.56$ эВ), 2) упорядоченных скоплений ПВ диполей вдоль плоскостей (111) ($E_{lum} = 2.83$ эВ) и 3) фазы Судзуки $EuCl_2$ ($E_{lum} = 3.03$ эВ) [21]. Остав-

шиеся после закаливания полосы в спектре люминесценции (при $E_{lum} = 2.90$ эВ) и спектре ее возбуждения (рис.1а) соответствуют ПВ диполям и их малоатомным (недоступным для исследования рентгеновскими методами) неравновесным комплексам неизвестной структуры [21]. Чувствительность оптических свойств этих комплексов к МП была предметом исследования.

Для того чтобы дать возможность сформироваться комплексам различных атомарных конфигураций, каждый образец после закаливания выдерживался в течение определенного времени t (от 10 мин до 2 месяцев при комнатной температуре). После этого измерялся спектр возбуждения люминесценции образца, который служил для установления исходного состояния примеси до экспозиции кристалла в МП. Затем образец подвергали воздействию МП и снова производили измерение спектра возбуждения люминесценции. В дальнейшем сравнивали спектры, полученные до и после экспозиции кристалла в МП, то есть пытались обнаружить остаточные изменения, вызванные полем.

Обнаружено, что экспозиция кристалла в МП с $B = 20$ Тл при $T = 293$ К вызывает изменение отношения интенсивностей в полосах S_1 и S_2 спектра возбуждения люминесценции, регистрируемой при 428 нм ($E_{lum} = 2.90$ эВ) (рис.1б). В качестве характеристики остаточных изменений спектра возбуждения после экспозиции кристалла в МП была выбрана величина $1 - S_1/S_2$, выражающая относительное различие излучаемых энергий при одинаковом (по потоку фотонов) возбуждении в полосах S_1 и S_2 . С ростом индукции МП наблюдается монотонное увеличение $1 - S_1/S_2$ при $T = 293$ К (рис.2).

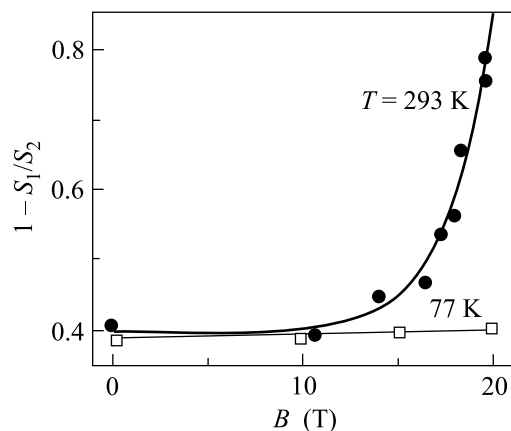


Рис.2. Зависимости величины $(1 - S_1/S_2)$ (относительное различие интегральных интенсивностей в полосах S_1 и S_2 спектра возбуждения люминесценции) от амплитуды B импульса МП

Влияние МП на оптические свойства кристаллов можно было наблюдать только на тех образцах, которые после закаливания были выдержаны при комнатной температуре в течение $15 \text{ ч} < t < 100 \text{ ч}$. При других t , не входящих в этот диапазон, изменений величины $1 - S_1/S_2$ под действием МП не наблюдалось, то есть $\Delta(1 - S_1/S_2) = 0$ (рис.3а). Это хорошо согласуется с результатами работы [10], в которой при $30 \text{ ч} < t < 80 \text{ ч}$ было обнаружено изменение микротвердости ΔH кристаллов NaCl:Eu после их экспозиции в МП $B = 6 \text{ Тл}$ (рис.3а). Наблюдается также корреляция между вариациями абсолютного значения микротвердости H и величины S_1/S_2 во времени после закаливания кристаллов (рис.3б).

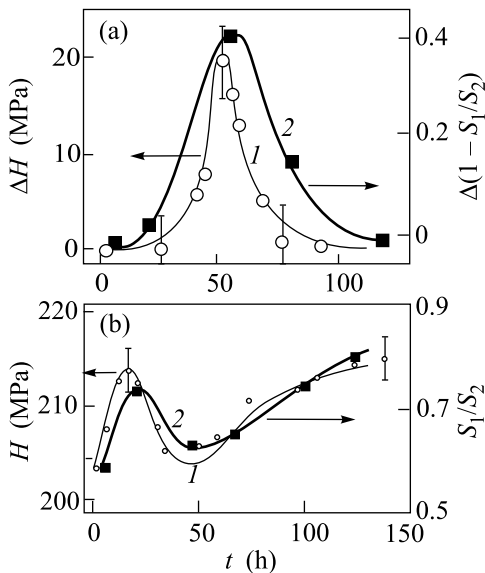


Рис.3. Изменения спектральных характеристик и микротвердости кристаллов: (а) зависимости (1) прироста величины $(1 - S_1/S_2)$ после импульса МП $B = 20 \text{ Тл}$ и (2) изменения микротвердости кристаллов ΔH под действием импульса МП $B = 6 \text{ Тл}$ [10] от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов; (б) зависимости (1) величины S_1/S_2 и (2) микротвердости кристаллов H [10] от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов

Если после первой экспозиции кристалла в МП с $B = 20 \text{ Тл}$ и регистрации изменений в спектре возбуждения его подвергали действию поля еще несколько раз, то дополнительных изменений спектра не наблюдалось (рис.4а). Проверку этого факта производили как через несколько часов, так и через несколько суток после первой экспозиции кристалла в МП. Следовательно, одиночный импульс МП приводит к полному и необратимому преобразованию всех магниточувствительных дефектов, имеющих в крис-

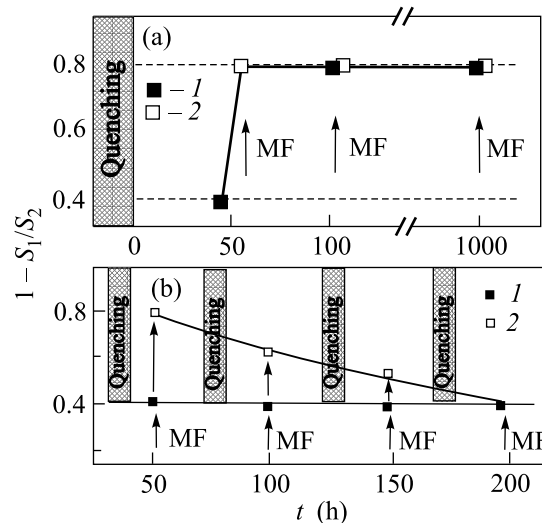


Рис.4. Зависимость распределения интенсивностей в спектре возбуждения люминесценции $(1 - S_1/S_2)$ от текущего времени t : (а) в условиях действия повторяющихся импульсов МП $B = 20 \text{ Тл}$ при однократном закаливании кристаллов (1 – до, 2 – после экспозиции в МП); (б) – то же, что (а), при многократном закаливании кристалла за 50 ч перед каждой экспозицией в МП

талле. Тем не менее, влияние МП на спектр возбуждения фотолюминесценции на одном и том же образце можно было наблюдать до трех раз, если при каждой такой попытке предварительно закаливать кристалл и выдерживать при $T = 293 \text{ К}$ в течение $\sim 50 \text{ ч}$ (рис.4б).

Еще один тип изменений, вызываемых МП в спектре возбуждения фотолюминесценции, заключается в изменении тонкой структуры полосы S_2 (см. врезку к рис.5а). Эта полоса состоит из нескольких компонент (рис.5а), положение центров которых было найдено при двукратном дифференцировании спектра возбуждения и фиксировано при выполнении процедуры разложения. Наилучшим образом спектр моделируется 5 гауссовыми линиями (рис.5а). Несмотря на то, что эти линии до сих пор не были приписаны определенным малоатомным комплексам ПВ диполей, об их существовании известно давно, а их положения в наших опытах хорошо (с точностью 1 нм) согласуются с данными, полученными в [23]. Полагая $S_2 = 1$, мы исследовали зависимость интегральных интенсивностей (площадей) каждой из четырех линий σ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) от индукции приложенного МП. Установлено, что σ_1 и σ_3 практически не изменяются после экспозиции кристалла в МП, в то время как σ_2 увеличивается, а σ_4 уменьшается с ростом B , так что сумма $\sigma_2 + \sigma_4$ остается постоян-

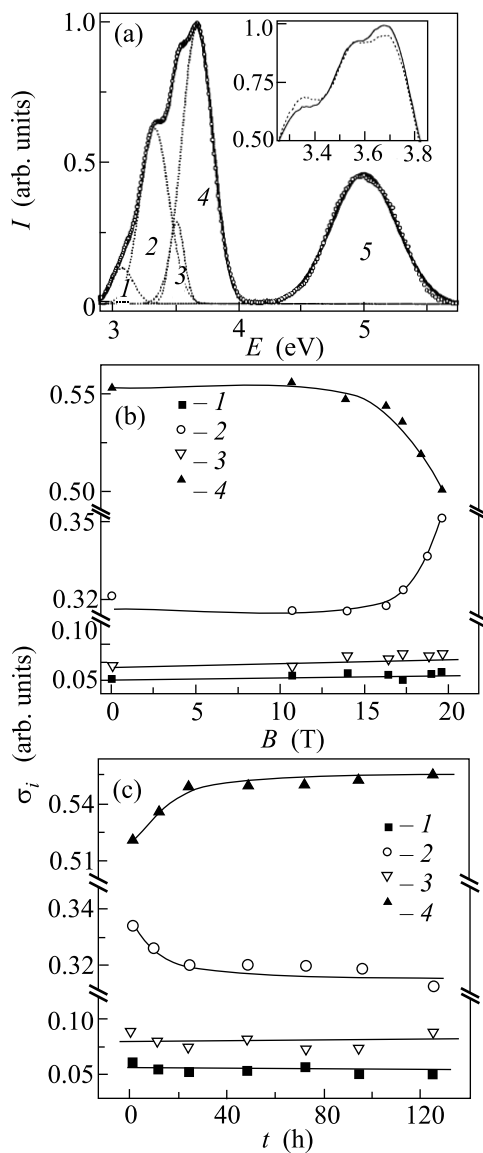


Рис.5. а) Разложение спектра возбуждения люминесценции закаленных кристаллов на гауссовы компоненты 1, 2, 3, 4 и 5; (b) и (c) – зависимости площадей компонент σ_i , обозначенных на рис.(a) цифрами ($i = 1, 2, 3$ и 4 от амплитуды B импульса МП (b) и от времени t , прошедшего после закаливания кристаллов (c). Суммарная площадь $S_2 = \Sigma \sigma_i = 1$ принимается постоянной. На врезке к рис.(a) показан фрагмент спектра возбуждения в полосе S_2 до (сплошная линия) и после (пунктир) экспозиции кристалла в МП

ной (рис.5b). При исследовании зависимостей $\sigma_i(t)$, где t – время, прошедшее после закаливания, было обнаружено, что именно линии 2 и 4, чувствительные к МП, претерпевают наибольшие изменения в течение паузы между закаливанием и экспозицией в МП (рис.5c).

Экспериментальные условия, созданные в настоящей работе, позволили наблюдать влияние “слабого” МП на фотолюминесценцию точечных дефектов, состоящих из небольшого числа надежно идентифицированных центров, которыми являются ПВ диполи $\text{Eu}^{2+}\text{-V}$. Известно, что возбуждение светом ионов Eu^{2+} , входящих в состав подобных дефектов, инициирует переходы с уровня $4f^7$ на уровень $4f^65d$, расщепленный в кристаллическом поле на два подуровня различной симметрии t_{2g} и e_g [21, 22] (см. врезку на рис.1b). Из состояния с симметрией e_g с подавляющей ($\sim 99\%$) вероятностью происходит излучательная релаксация возбужденных ионов, в то время как переход из состояния t_{2g} может происходить двумя способами: либо путем многофононной полностью безызлучательной релаксации, либо путем безызлучательного перехода на уровень e_g с последующим излучением при переходе с уровня e_g в основное состояние $4f^7$ [21, 22]. Изменение отношения интегральных интенсивностей полос S_1 и S_2 после экспозиции кристалла в МП (рис.1b) может быть обусловлено увеличением доли дефектов, характеризующихся высокой вероятностью безызлучательной релаксации. В [24] сообщалось об обнаружении таких комплексов в NaCl:Eu .

Исчезновение влияния МП на спектр возбуждения фотолюминесценции при понижении температуры, при которой кристалл подвергался обработке МП (рис.2), свидетельствует о существенной роли термических флуктуаций, инициирующих переходы метастабильных комплексов в короткоживущие магниточувствительные состояния. Это согласуется с результатами, полученными в [11] при исследовании МПЭ. Полученная нами зависимость $1 - S_1/S_2$ от B обладает сходством с зависимостью пробогов дислокаций от индукции МП [25].

Постепенное уменьшение эффекта сенсibilизации оптических свойств кристаллов к действию МП после многократных закаливаний (рис.4b), по-видимому, свидетельствует о том, что МП изменяет вероятность образования комплексов ПВ диполей в пользу таких устойчивых конфигураций, которые плохо “растворяются” при очередных термообработках. Поэтому после нескольких циклов закаливание перестает сенсibilизировать кристаллы к действию МП.

Площади отдельных линий σ_i (рис.5) характеризуют количество комплексов дефектов, возбуждаемых светом соответствующей энергии. Поэтому взаимокompенсирующие изменения σ_2 и σ_4 , вызванные МП (рис.5b), можно интерпретировать как преобразование комплексов из одного типа в другой. Изме-

нение площадей этих линий с течением времени после закаливания (рис.5с), свидетельствует о том, что магниточувствительные комплексы состоят не из одного, а из нескольких ПВ диполей.

Поскольку влияние МП как на пластичность, так и на спектры возбуждения фотолюминесценции становится максимальным через ~ 50 ч после закаливания (рис.3), можно предполагать, что преобразование одних и тех же дефектов в МП дает вклад в изменение как оптических, так и механических свойств кристаллов.

Выводы. Обнаружено влияние МП на спектр возбуждения фотолюминесценции в кристаллах NaCl:Eu в процессе агрегирования примеси Eu после закаливания. Установлено, что изменение оптических свойств кристаллов обусловлено преобразованием структуры неравновесных, промежуточных, малоатомных комплексов ПВ диполей Eu^{2+} в МП.

Выявлен необратимый характер влияния МП на комплексы точечных дефектов. Это свидетельствует о том, что роль МП заключается в иницировании релаксации метастабильных состояний комплексов. Установлено, что повторные термообработки, приводящие к зарождению метастабильных комплексов дефектов, частично сенсбилизируют кристалл к действию МП.

Можно надеяться, что полученные результаты позволят восполнить недостаток информации о начальных стадиях образования малоатомных кластеров и зародышей роста различных нано- и микрообъектов (нанотрубки, преципитаты и выделения второй фазы в материалах электронной техники и т.п.). Кроме того, возможность управления спин-зависимыми стадиями процесса агрегирования примеси с помощью МП расширяет спектр нетермических методов изменения атомарной структуры дефектов и соответствующих структурно-чувствительных свойств кристаллов. Последнее имеет особое значение для понимания физических процессов в диэлектриках, легированных Eu^{2+} , которые находят все более широкие технические применения в качестве элементов оптических сенсоров и дозиметров [23, 26–29]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 02-02-99302, # 02-15-96703 и # 01-02-97029).

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская, ФТТ **29**, 467(1987).
2. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, О. Л. Казакова, Письма в ЖЭТФ **62**, (352)1995.

3. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, О. Л. Казакова, ЖЭТФ **111**, 615(1997).
4. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Письма в ЖЭТФ **61**, 583(1995).
5. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, Письма в ЖЭТФ **65**, 470(1997).
6. В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауэр, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская, ЖЭТФ **115**, 951(1999).
7. Н. А. Тяпунина, В. Л. Красников, Э. П. Белозерова, ФТТ **6**, 1035 (1999).
8. Б. И. Смирнов, Н. Н. Песчанская, В. И. Николаев, ФТТ **43**, 2154 (2001).
9. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Е. А. Петржик, ФТТ **33**, 3001 (1991).
10. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, ФТТ **43**, 1632 (2001).
11. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов, А. А. Дмитриевский, ЖЭТФ **116**, 1080 (2000).
12. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Письма в ЖЭТФ, **70**, 749 (1999).
13. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, И. В. Гектина, Ф. Ф. Лаврентьев, Кристаллография **35**, 1014 (1990).
14. О. И. Дацко, В. И. Алексеенко, ФТТ **39**, 1234 (1997).
15. M. I. Molotskii and V. N. Fleurov, Phys. Rev. **B52**, 15829 (1995).
16. С. А. Дембовский, Е. А. Четкина, С. А. Козюхин, Письма в ЖЭТФ **41**, 74 (1985).
17. Е. В. Даринская, Е. А. Петржик, С. А. Ерофеева, В. П. Кисель, Письма в ЖЭТФ **70**, 298 (1999).
18. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 114 (1999).
19. А. А. Скворцов, А. М. Орлов, Л. И. Гончар, ЖЭТФ **120**, 134 (2001).
20. Ю. А. Осипьян, Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 110 (1999).
21. P. W. M. Jacobs, J. of Phys. and chem. of sol. **51**, 35 (1990).
22. J. E. Munoz-Santiuste and J. Garcia Sole, Phys. Rev. **B38**, 10874 (1988-II).
23. J. Qi, M. Tanaka, J. S. Ahn, and Y. Masumoto, J. of Luminescence **87–89**, 1102 (2000).
24. V. Chernov, V. Melendrez Ao, T. Piters, and M. Barboza Flores, Radiation Measurements **33**, 797 (2001).
25. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, С. Е. Жуликов, Д. Ю. Головин, ФТТ **38**, 3047 (1996).
26. H. Nanto, Y. Hirai, M. Ikeda et al., Sensors and Actuators **A53**, 223 (1996).
27. A. Lobnik, N. Majcen, K. Niederreiter et al., Sensors and Actuators **B74**, 200 2001.
28. C. Cordoba-Jabonero, I. Aguirre de Carsar, M. Barboza-Flores, and F. Jaque, J. of Alloys and Compounds **323–324**, 847 (2001).
29. R. Akimoto, M. Kobayashi, and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan **63**, 4616 (1994).