

УДК 535.37+548.571

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ Mn^{2+} в SrF_2 *В.Д. Щербачев***Аннотация**

В работе проведены исследования фотолюминесценции и спектров возбуждения серии кристаллов $SrF_2:Mn^{2+}$ ($C_{Mn} = 0.01 \div 1.5\%$), а также времён жизни при 77 К. Основной задачей работы являлось обнаружение в фотолюминесценции проявлений изоморфизма Mn^{2+} , выяснение его характера, сравнение полученных результатов с известными для других членов гомологического ряда флюорита. Впервые люминесцентные свойства кристаллов $SrF_2:Mn^{2+}$ объяснены совместным существованием в их структуре обменно-связанных пар, кубического и тригональных центров Mn^{2+} . Наличие центров некубической симметрии связано с нестабильностью молекулы Mn_8^{6-} , обусловленной меньшим радиусом иона марганца по сравнению с радиусом Sr^{2+} , и воздействием на неё стрикции, индуцируемой обменно-связанными парами. Предполагается, что люминесценция тригональных центров со второго возбуждённого уровня иона марганца обусловлена эффектом Хэма.

Ключевые слова: люминесценция, флюорит, ионы Mn^{2+} , кристаллическая структура, вакансии.

Введение

Кристаллы ряда флюорита MeF_2 ($Me = Cd, Ca, Sr, Ba$) обладают низкими диэлектрическими потерями, тверды, нерастворимы в воде и хорошо полируются, благодаря чему широко используются в оптических устройствах. Монокристаллы флюорита являются едва ли не единственными перспективными материалами для коротковолновой (при $h\nu > 6$ eV) лазерной оптики. Ионы Mn^{2+} , замещающие катионы флюорита, модифицируют его оптические свойства и являются центрами люминесценции и термолюминесценции. Флюорит $CaF_2:Mn^{2+}$ (3%) в форме прессованных таблеток используется в качестве дозиметров, а сам кристаллофосфор уже более 40 лет продолжает оставаться объектом разносторонних исследований [1].

По результатам ЭПР-измерений $CaF_2:Mn^{2+}$ [1–3] ионы Mn^{2+} входят в центр куба фторов, замещая катион Ca^{2+} , а также образуют обменно-связанные пары. В [4–6] штарковские расщепления центра, считающегося кубическим, описаны двумя существенно различными значениями величины кристаллического поля Dq (425 и 810 cm^{-1}), и, как следствие, нет однозначного отнесения излучательного перехода Mn^{2+} [5, 7]. В работах [4–8] оптические спектры рассматриваются как принадлежащие одному центру, в то время как в [9] их обнаружено восемь. Разрешению этих противоречий, принципиально важных для интерпретации физических процессов при γ -облучении $CaF_2:Mn^{2+}$ и оптических спектров Mn^{2+} в ионных кристаллах, могут помочь результаты исследований других членов гомологического ряда флюорита, такого как $SrF_2:Mn^{2+}$.

К настоящему времени в $SrF_2:Mn^{2+}$ методом ЭПР обнаружены кубический центр, шесть магнитно-неэквивалентных обменно-связанных пар $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ [2, 3], два тригональных центра [10, 11], а люминесцентными исследованиями – парный центр и центр, симметрия которого неизвестна [8, 12, 13].

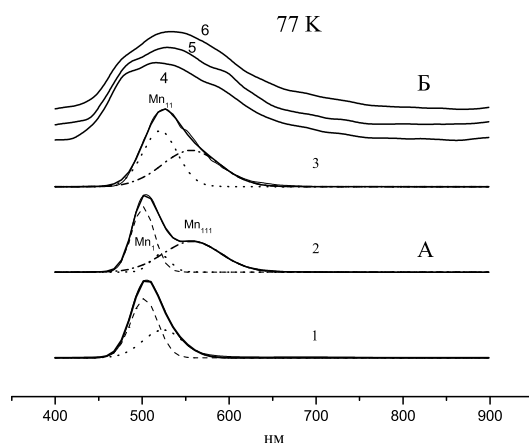


Рис. 1. А – спектры люминесценции кристаллов $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ при стробоскопическом наблюдении: 1 – $C_{\text{Mn}} = 0.15\%$; 2 – $C_{\text{Mn}} = 0.5\%$; 3 – $C_{\text{Mn}} = 1.5\%$. Б – спектры стационарной люминесценции $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ при возбуждении в области $380 \div 440$ нм: 4 – $C_{\text{Mn}} = 0.15\%$; 5 – $C_{\text{Mn}} = 0.5\%$; 6 – $C_{\text{Mn}} = 1\%$

1. Эксперимент

Образцы выращены методом Бриджмена во фторирующей атмосфере с добавкой марганца в виде MnF_2 . Эксперименты проводились на установке, которая описана в работе [9].

2. Экспериментальные результаты

Рис. 1 демонстрирует перестройку фотолюминесценции (ФЛ) $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ в зависимости от концентрации примеси марганца. Спектры ФЛ, полученные в стробоскопическом режиме, представлены полосами 502, 520 и 560 нм (рис. 1, А). Эти же полосы приведены в работах [8, 12], причем первая из них присутствует также в спектрах рентгенолюминесценции $\text{SrF}_2:\text{Mn}$ [13]. Рост концентрации примеси сопровождается исчезновением полосы 502 нм и усилением двух других. Все три полосы мы относим к центрам Mn^{2+} (Mn_{I} , Mn_{II} и Mn_{III}). Их спектры возбуждения и люминесценции представлены на рис. 2 (кривые 3, 4, 5). Сравнение спектров возбуждения (СВ) в областях $320 \div 350$, $380 \div 410$, $410 \div 490$ нм обнаруживает заметное смещение максимумов полос в красную область при переходе от одного спектра к другому. Необходимо отметить, что спектры возбуждения подобны приведённым для $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ в работах [8, 9, 12], а также спектру поглощения $\text{CaF}_2:3\% \text{Mn}^{2+}$ [7].

Кристаллическим полем наиболее слабо расщепляются или смещаются уровни ${}^4\text{A}_1(\text{G})$ и ${}^6\text{A}_1(\text{S})$ иона Mn^{2+} , переходы между которыми дают самую узкую, интенсивную линию в спектрах возбуждения и поглощения [14]. Её смещение для кристаллов, отличающихся лигандами и расстоянием металл–лиганд, не превышает первых сотен см^{-1} , а в кристаллах гомологического ряда фторперовскитов – 100 см^{-1} [15]. С другой стороны, наиболее сильно с полем взаимодействуют триплеты ${}^4\text{T}_1(\text{G})$, ${}^4\text{T}_2(\text{G})$, вследствие чего смещения широких полос, обусловленные переходами ${}^4\text{T}_1(\text{G})$, ${}^4\text{T}_2(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$, составляют, как правило, несколько тысяч см^{-1} . Например, из сравнения переходов в $\text{PbF}_2:\text{Mn}^{2+}$ и MnF_2 следует, что они равны 4200 и 2800 см^{-1} , а расстояния между уровнями ${}^4\text{A}_1(\text{G})$ и ближайшим к нему ${}^4\text{T}_2(\text{G})$ – 4760 и 2000 см^{-1} соответственно. Уровень ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ при этом отстоит от ${}^4\text{A}_1(\text{G})$ на 10000 и 6000 см^{-1} соответственно [16].

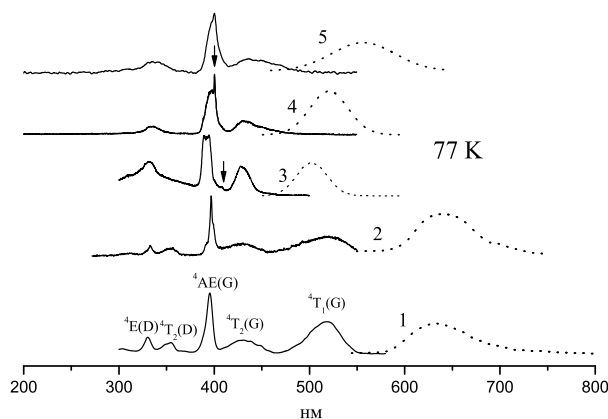


Рис. 2. Спектры возбуждения (сплошные линии) люминесценции (пунктирные) MnF_2 (1), SrMnF_4 (2) и $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ (3 – $\lambda = 502$ нм; 4 – $\lambda = 520$ нм; 5 – $\lambda = 560$ нм)

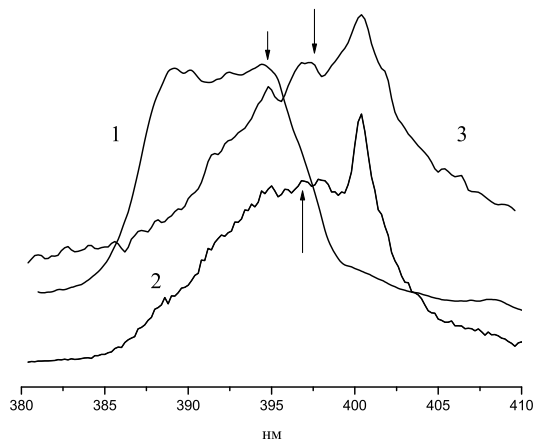


Рис. 3. Фрагменты спектров возбуждения люминесценции $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ в области перехода ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{AE}(\text{G})$: 1 – $\lambda = 502$ нм; 2 – $\lambda = 520$ нм; 3 – $\lambda = 560$ нм

С учётом вышеизложенного идентификация переходов центров Mn^{2+} проводилась путём сравнения их СВ с широко известным спектром возбуждения MnF_2 (рис. 2, кривая 1). Из пяти линий: 389, 390, 392, 395 и 408 нм – в СВ полосы 502 нм (центр Mn_I) только линия 395 нм (помечена стрелкой на рис. 3, кривая 1), отстоящая на 40 см^{-1} от перехода ${}^4\text{AE}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ в MnF_2 , относится к нему в $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$, поскольку другие слишком сильно смещены относительно этого перехода (от 200 до 800 см^{-1}) (рис. 2, кривые 1, 3, рис. 3, кривая 1). Линия 408 нм, отстоящая на 800 см^{-1} от перехода ${}^4\text{AE}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ MnF_2 , так же как и линия 401 нм [8] (помечены стрелками на рис. 2), принадлежит переходу ${}^6\text{A}^6\text{A} \rightarrow {}^6\text{A}^4\text{E}$ обменно-связанных пар $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$. Оставшиеся принадлежат переходам ${}^6\text{A}^6\text{A} \rightarrow {}^6\text{A}^4\text{A}$ пар, поскольку они смещены в сторону меньших длин волн относительно 395 нм – ${}^4\text{A}(\text{G})$ уровня одиночного иона [17]. Широкая полоса 428 нм, обусловленная переходом на уровень, находящимся на 2000 см^{-1} ниже уровня ${}^4\text{AE}(\text{G})$, относится к переходу ${}^4\text{T}_2(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ центра Mn_I (рис. 2, кривые 1, 3, рис. 3, кривая 1).

СВ полосы 520 нм (рис. 2, кривая 4, рис. 3, кривая 2) резко отличается от спектра центра Mn_I . Он состоит из широкой полосы с наложенными на неё интенсивной

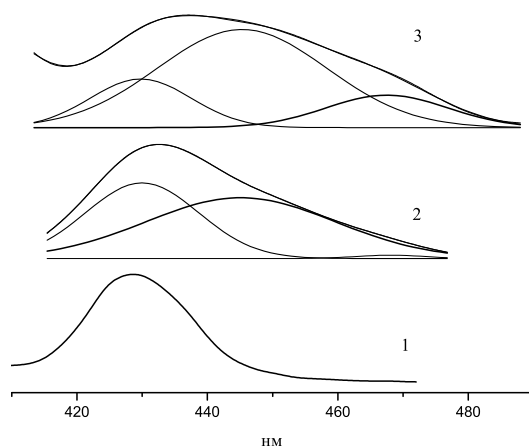


Рис. 4. Фрагменты спектров возбуждения $SrF_2:Mn^{2+}$ в области перехода ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$: 1 – $\lambda = 502$ нм; 2 – $\lambda = 520$ нм; 3 – $\lambda = 560$ нм

линией 401 нм, менее интенсивных 397, 398 нм и сильно ослабленной линией 395 нм. Линия 397 нм, смещенная на 120 см^{-1} относительно перехода ${}^4A_E(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ в MnF_2 , относится к этому же переходу в $SrF_2:Mn^{2+}$ (центр Mn_{II}). Полоса 445 нм относится к переходу ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$, а присутствие в нем полосы 428 нм оценивается как передача энергии от центра Mn_I центру Mn_{II} (рис. 4, кривая 2).

В спектре возбуждения центра Mn_{III} (рис. 2, кривая 5, рис. 3, кривая 3) можно отметить относительное усиление линии 398 нм, отстоящей от уровня ${}^4A_E(G)$ MnF_2 на 190 см^{-1} . Эту линию мы относим к переходу ${}^4A_E(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ (помечена стрелкой на рис. 3, кривая 3). В области $410 \div 490$ нм спектр состоит из полос 428, 445 и 468 нм (рис. 4, кривая 3). Последняя полоса принадлежит переходу ${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ центра Mn_{III} .

Результаты идентификации спектров возбуждения и люминесценции приведены в табл. 1, из которой следует, что излучение происходит с уровня ${}^4T_2(G)$. Аналогичные примеры известны (см., например, [7]). В изоструктурном кристалле $PbF_2:Mn^{2+}$ для кубического центра излучение происходит с уровня ${}^4T_1(G)$, а для других – с уровня ${}^4T_2(G)$ [16]. С этих же уровней происходит люминесценция в вилемите, ангидрите и других минералах [7]. Время жизни люминесценции $\tau = 60$ мс в области $500 \div 560$ нм при стробоскопическом наблюдении также служит основанием считать это излучение обусловленным магнитными дипольными переходами [18].

Стационарная ФЛ $SrF_2:Mn^{2+}$ состоит из трёх широких размытых, перекрывающихся полос с максимумами при 480, 515 и 595 нм, относительная интенсивность которых меняется по мере увеличения концентрации марганца (рис. 1, Б), причем интенсивность люминесценции примерно на порядок больше интенсивности люминесценции, возбуждаемой белым светом и регистрируемой стробоскопически. Измерения времени жизни стационарной ФЛ в точках 500, 535 и 560 нм спектра дали значения 59, 30 и 40 мкс соответственно.

Характеристики ФЛ (времена жизни на три порядка короче и интенсивность более чем на порядок выше, чем для магнитных дипольных переходов) типичны для электрических дипольных переходов [18]. Можно полагать, что ФЛ принадлежит обменно-связанным парам $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, к возбуждённым уровням которых, в частности, относятся линии 389, 390, 392, 401 [8] и 408 нм.

В ходе экспериментов обнаружилось, что в спектрах стационарной и стробоскопически возбуждаемой ФЛ образца $SrF_2:0.01\% Mn^{2+}$ присутствуют, помимо

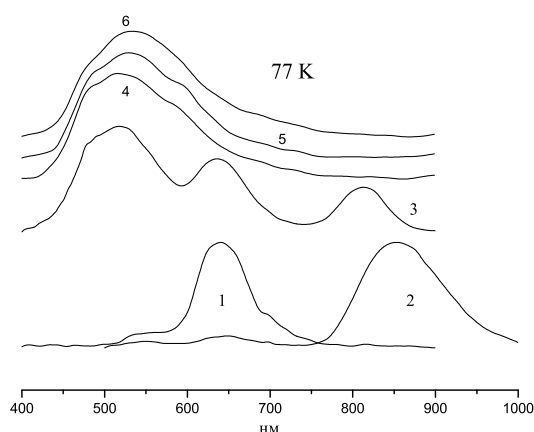


Рис. 5. Спектры стационарной люминесценции $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$: 3 – $C_{\text{Mn}} = 0.01\%$; 4 – $C_{\text{Mn}} = 0.15\%$; 5 – $C_{\text{Mn}} = 0.5\%$; 6 – $C_{\text{Mn}} = 1\%$. Возбуждение ФЛ в области $380 \div 440$ нм. Фотоприёмник ФЭУ-106: 1 – спектр стробоскопически регистрируемой ФЛ $\text{SrF}_2:0.01\%$ Mn. Фотоприёмник ФЭУ-106: 2 – спектр стационарной ФЛ $\text{SrF}_2:0.01\%$ Mn. Фотоприёмник ФЭУ-62

вышеприведённых, полосы 635, 640 и 852 нм (рис. 5, кривые 1, 2, 3). Из сравнения спектров видно, что первые две полосы одного происхождения.

Известно, что кристаллы $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ наряду с изоморфной примесью Mn^{2+} могут содержать микровключения тетрафторманганата BaMnF_4 , спектр которого состоит из одной полосы ($642 \div 650$ нм в спектрах стационарной ФЛ и $632 \div 639$ нм в спектрах стробоскопически регистрируемой ФЛ). СВ этой полосы и полосы 640 нм $\text{SrF}_2:0.01\%$ Mn^{2+} фактически одинаковы [19], благодаря чему последнюю ФЛ можно отнести к излучению микрочастиц тетрафторманганата стронция SrMnF_4 в $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$.

Люминесценция $\text{SrF}_2:0.01\%$ Mn^{2+} в полосе 852 нм принадлежит кубическому центру Mn^{2+} по следующим причинам. Во-первых, положение полосы является самым низкоэнергетическим среди полос инфракрасной люминесценции в ряду $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ (817 нм) [19], $\text{PbF}_2:\text{Mn}$ (825 нм) [16], $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ (852 нм), что согласуется с уменьшением расстояния Mn–F для кубических центров ряда по данным ЭПР [20] и связанным с ним увеличением силы кристаллического поля Dq . Во-вторых, время жизни люминесценции $\tau = 334$ мкс в этой полосе одного порядка и сопоставимо с τ для $\text{PbF}_2:\text{Mn}^{2+}$ (1240 мкс) и $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ (856 мкс), являющихся характерными для магнитных дипольных переходов [18]. Продолжая сравнение, необходимо подчеркнуть, что полоса кубического центра $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$, в отличие от соответствующей полосы $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$, в спектрах концентрированных образцов ($C_{\text{Mn}} > 0.5\%$) отсутствует (рис. 5).

3. Обсуждение

Расчет энергетической схемы уровней центров Mn^{2+} проводился в рамках теории кристаллического поля. Матрицы энергии были получены ранее в работе [8]. Результаты приведены в табл. 1.

Из сравнения спектров возбуждения видно, что интенсивность переходов, связанных с триплетными состояниями ${}^4\text{T}_2(\text{G})$, уменьшается в ряду $\text{Mn}_{\text{I}}-\text{Mn}_{\text{III}}$, для других триплетных состояний она крайне мала, а переходы ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ не наблюдаются. Эти особенности люминесценции мы рассматриваем как проявление эффекта Хэма [21].

Табл. 1

 Оптические свойства центров Mn^{2+} в кристаллах SrF_2 (77 К)

Терм	Mn_I			Mn_{II}			Mn_{III}		
	$R_1 = 2.6104 \text{ \AA}$			$R_2 = 2.499 \text{ \AA}$			$R_3 = 2.377 \text{ \AA}$		
	Э	Р	Излучение	Э	Р	Излучение	Э	Р	Излучение
			${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$			${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$			${}^4T_2(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$
${}^4T_1(G)$		19320			17944			16248	
${}^4T_2(G)$	23364	23463		22472	22578		21368	21354	
${}^4A_E(G)$	25336	25336		25195	25195		25126	25126	
$T_2(D)$	28458	28410		27910	27877			27463	
${}^4E(D)$	30211	30211		29922	29922		29735	29735	
${}^4T_1(P)$	32362	32358	$\nu = 19920$	32927	32920	$\nu = 19230$	33693	33705	$\nu = 17800$
${}^4A_2(F)$		40754			40365			40127	
${}^4T_1(F)$		41568			41562		41982	41960	
${}^4T_2(F)$		44425			45036			46176	
	$\alpha = 79 \text{ см}^{-1}$, $\beta = -145 \text{ см}^{-1}$, $10Dq = 7358 \text{ см}^{-1}$, $B = 854 \text{ см}^{-1}$, $C = 3044 \text{ см}^{-1}$			$\alpha = 85 \text{ см}^{-1}$, $\beta = -151 \text{ см}^{-1}$, $10Dq = 8568 \text{ см}^{-1}$, $B = 845 \text{ см}^{-1}$, $C = 3011 \text{ см}^{-1}$			$\alpha = 90 \text{ см}^{-1}$, $\beta = -156 \text{ см}^{-1}$, $10Dq = 10206 \text{ см}^{-1}$, $B = 838 \text{ см}^{-1}$, $C = 2989 \text{ см}^{-1}$		

Примечание. Э – экспериментальные положения уровней, см^{-1} ; Р – расчетные, см^{-1} .

Свойства изоморфной примеси в ионном кристалле определяются, в частности, истинным значением расстояния R между примесью и ближайшими лигандами, которое отличается от R_0 совершенной решетки. Теоретически и экспериментально показано [15, 22–24], что величина $10Dq$ связана с R зависимостью

$$10Dq = K/R^n, \quad (1)$$

где K и n – константы, причём n гораздо больше единицы и не превышает пяти [25]. Определение R для трёх центров Mn^{2+} проводилось при $K = 2.113 \cdot 10^5$ [15] и $n = 3.5$ [15]. Эти расстояния равны соответственно $R_I = 2.610 \text{ \AA}$, $R_{II} = 2.499 \text{ \AA}$, $R_{III} = 2.377 \text{ \AA}$ (табл. 1) (для совершенной решетки $R_0 = 2.511 \text{ \AA}$), эти значения свидетельствуют о величине искажений в местах расположения ионов Mn^{2+} , но не их характере. Сравнение R_I , R_{II} , R_{III} с расстоянием $Mn-F$ кубического центра (2.306 \AA) [20] показывает, что все три центра имеют отличную от кубической симметрию.

Известно [26], что

$$Dq_{\text{окт}} : Dq_{\text{куб}} : Dq_{\text{тетр}} = 1 : 8/9 : 4/9. \quad (2)$$

Используя значения Dq трёх центров, получаем

$$Dq_{Mn \text{ окт}} : Dq_{Mn \text{ куб}} : Dq_{Mn_I} = 1 : 8/9 : 5.2/9, \quad (3)$$

$$Dq_{Mn \text{ окт}} : Dq_{Mn \text{ куб}} : Dq_{Mn_{II}} = 1 : 8/9 : 6/9, \quad (4)$$

$$Dq_{Mn \text{ окт}} : Dq_{Mn \text{ куб}} : Dq_{Mn_{III}} = 1 : 8/9 : 7.2/9. \quad (5)$$

Значения параметра Dq_{Mn} из интервала

$$(Dq_{\text{тетр}}, Dq_{\text{куб}}) \quad (6)$$

дают возможность считать, что симметрия анализируемых центров является тригональной. Другие аргументы в пользу этого предположения приводятся ниже.

Замещение катионов щелочноземельных фторидов ионами группы железа, такими как Cr^{3+} , Mn^{2+} , приводит к тригональному искажению и может выталкивать ионы фтора, расположенные на телесной диагонали куба, с образованием при

этом октаэдрического и тригонального центров [19, 27]. Расчеты в моделях жестких сфер, аналогичные проведенным в указанных работах, показывают подобную возможность для иона Mn^{2+} в SrF_2 , который обладает ионным радиусом ($R_{\text{Mn}} = 0.80 \text{ \AA}$), гораздо меньшим радиуса Sr^{2+} ($R_{\text{Sr}} = 1.20 \text{ \AA}$). Отсюда следует, что замещение $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ приводит к искажению куба фторов вокруг примеси, вызванного уменьшением расстояния Mn-F , увеличением угла между связями F-Mn-F ($\theta = 106.30^\circ$) и смещением на $\Delta_F = 0.65 \text{ \AA}$ от их равновесного положения в противоположных направлениях фторов, расположенных на оси третьего порядка.

Эксперименты показывают, что в кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ в первую очередь образуются кубический центр и обменно-связанные пары, а затем центры, которые мы относим к тригональным (рис. 1, кривая 5). Известно, что пары $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ вызывают обменную стрикцию [28]. В нашем случае модель обменно-связанной пары представляют ионы марганца, находящиеся в соседних кубах из ионов фтора, имеющих общее ребро, связанные осью второго порядка. Пара создаёт сжатие вдоль оси, вызывая деформацию кристалла и нарушая стабильность кубического центра. Увеличение концентрации пар усиливает деформацию, что заставляет мигрировать аксиальный ион фтора из кубического окружения Mn^{2+} в соседнее междузлие, приводя к появлению тригональных центров и уменьшению концентрации кубических центров. Модель центров, аналогичная рассматриваемой (вакансия фтора в ближайшем окружении Mn^{2+}), предложена в работах [10, 11] при ЭПР-исследованиях $\text{SrF}_2:0.1\% \text{ Mn}^{2+}$, в спектрах люминесценции которых (рис. 1, А) присутствуют полосы излучения только двух центров Mn^{2+} . Проведённое сопоставление вместе с соотношением (6) служит аргументом в пользу отнесения центров Mn_I , Mn_{II} к тригональным.

Как показывает проведенный анализ, люминесцентные свойства Mn^{2+} в SrF_2 и BaF_2 [19] близки друг другу при концентрациях C_{Mn} , меньших 0.2%, однако с увеличением концентрации близость исчезает. Так, хотя увеличение C_{Mn} в интервале $0.01\% \div 0.5\%$ вызывает исчезновение ФЛ кубического и тригонального (Mn_I) центров, как в случае с $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ [19], оно не сопровождается образованием октаэдрического центра. Кроме того, если при увеличении концентрации примеси свыше 0.5% в спектрах люминесценции $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ [19] вновь появляется полоса кубического центра, то для этого диапазона концентраций в спектрах $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ полоса уже не отмечается. Наблюдается только увеличение интенсивности люминесценции центров Mn_{II} и Mn_{III} (рис. 1, А). Основная причина этих отличий лежит в количестве пар и их относительной концентрации. Так, если в спектрах $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ [19] обнаружены переходы ${}^6\text{A}^6\text{A} \rightarrow {}^6\text{A}^4\text{E}$ двух пар, то в $\text{SrF}_2:\text{Mn}$ – переходы ${}^6\text{A}^6\text{A} \rightarrow {}^6\text{A}^4\text{A}$ трёх пар и ${}^6\text{A}^6\text{A} \rightarrow {}^6\text{A}^4\text{E}$ двух пар, то есть пяти из шести магнитно-неэквивалентных пар $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ по данным ЭПР [3]. Это означает, что увеличение примеси марганца в SrF_2 вплоть до 1% сопровождается опережающим образованием пар, обусловленным меньшим, чем в $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ($R = 4.38 \text{ \AA}$) расстоянием между ионами, образующими пару, в $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ($R = 4.1 \text{ \AA}$), и тригональных центров. Общим для пар, отражающихся в спектрах возбуждения центров Mn_I , Mn_{II} , Mn_{III} (рис. 3), является отсутствие таких пар, концентрация которых значительно превышает концентрацию остальных, вследствие чего кристалл не испытывает сжатия в одном направлении. Воздействие пар на комплекс Mn_8^{6-} способствует, с одной стороны, появлению вакансий фтора и связанных с ними тригональных центров, а с другой – близкие величины разнонаправленных возмущений препятствуют возникновению второй вакансии фтора на оси третьего порядка, но достаточны для тригонального искажения окружения Mn^{2+} . Поскольку значение силы кристаллического поля центра Mn_{III} (табл. 1) всего лишь на 10%

меньше соответствующей величины кубического (5), мы рассматриваем его как результат искажения куба фторов вдоль оси третьего порядка.

Оптико-спектроскопические свойства $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ [9], в отличие от $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$, очень близки – в них одинаковые набор и число центров. Это объясняется более высокой вероятностью образования пар в этих системах из-за меньшего, по сравнению с BaF_2 , межкатионного расстояния ($R_{\text{Ba-Ba}} = 4.38 \text{ \AA}$, $R_{\text{Sr-Sr}} = 4.1 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ca-Ca}} = 3.85 \text{ \AA}$). Вместе с тем между ними наблюдается и существенное различие в скорости уменьшения относительной концентрации кубических центров в зависимости от увеличения концентрации примеси (на рис. 6 помечены стрелками), обусловленное постоянными кристаллических решеток и размерами катионов.

Выводы

Показано, что при замещении ионов Sr^{2+} ионами Mn^{2+} образование тригональных центров происходит под воздействием стрикции, вызванной обменно-связанными парами $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$, снимающей неустойчивость локального окружения примесного иона миграцией одного из восьми ионов фтора в решётку кристалла.

Автор благодарит профессора М.В. Ерёмину за обсуждение данной работы.

Summary

V.D. Shcherbakov. Luminescence Spectroscopy of Mn^{2+} in SrF_2 .

Photoluminescence and excitation spectra of the concentration series of $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ($C_{\text{Mn}} = 0.01 \div 1.5\%$) crystals, as well as their lifetimes at 77 K, are studied. The primary purpose of the paper is to detect Mn^{2+} isomorphism in photoluminescence, reveal its character, and compare the obtained results to the available data on other members of the fluorite homologous series. The luminescent properties of $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ crystals are for the first time explained by the presence of exchange-coupled pairs, cubic and trigonal centers of Mn^{2+} ions. The presence of noncubic symmetry centers is related to the instability of the Mn_8^{6-} molecule, which is stipulated by the smaller radius of the manganese ion compared to that of Sr^{2+} , and the striction effect induced by the exchange-coupled pairs. It is assumed that the luminescence of trigonal centers from the second excitation level of the manganese ion is stipulated by the Ham effect.

Keywords: luminescence, fluorite, Mn^{2+} ions, crystal structure, vacancies.

Литература

1. Денкс В.П., Керикмяэ М.П., Луст А.Л., Савишина Т.И. Фотолуминесценция концентрационного ряда фосфоров $\text{CaF}_2:\text{Mn}$, возбуждаемая ВУФ радиацией // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, Вып. 2. – С. 254–262.
2. Винокуров В.М., Степанов В.Г. Электронный парамагнитный резонанс Mn^{2+} в монокристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 // Физика твердого тела. – 1964. – Т. 6, Вып. 2. – С. 380–381.
3. Гарифуллина Р.Л., Степанов В.Г. Обменно-связанные пары ионов Mn^{2+} в CaF_2 и SrF_2 // Физика твердого тела. – 1973. – Т. 15. – С. 2169–2172.
4. Bagai R.K., Warriar A.W.R. Ultraviolet absorption spectrum of $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ // Phys. Stat. Sol. (b). – 1976. – V. 73, No 2. – P. K123–K126.
5. Alonso P.J., Alcalá R. Excitation spectra and fluorescent lifetime measurements of Mn^{2+} in CaF_2 and CdF_2 // J. Lumin. – 1981. – V. 22, No 3. – P. 321–333.
6. McKeever S.W., Jassemnejad B., Landers J.F., Brown M.D. Manganese absorption in $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 60, No 3. – P. 1124–1130.

7. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 296 с.
8. Щербаков В.Д., Абдулсабиров Р.Ю. Многоцентровость кристаллов группы флюорита, активированных ионами Mn^{2+} . – Казань: Казан. гос. ун-т, 1990. – 20 с. – Деп в ВИНТИ, № 253-В90.
9. Щербаков В.Д. Люминесцентная спектроскопия ионов Mn^{2+} в CaF_2 // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2010. – Т. 152, кн. 4. – С. 21–33.
10. Alonso P.J., Alcalá R. EPR study of a new trigonal Mn^{2+} defect in SrF_2 // Phys. Stat. Sol. (b). – 1985. – V. 128, No 2. – P. K153–K155.
11. Alcalá R., Alonso P.J., Cases R. A trigonal Mn^{2+} centre in $SrF_2:Mn$ // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – V. 16. – P. 4693–4700.
12. Diaz M., Lahoz F., Villacampa B., Cases R., Sobolev B., Alcalá R. Optical properties of Mn^{2+} ions in solid solutions of fluorite-type crystals // J. Lumin. – 1999. – V. 81, No 1. – P. 53–60.
13. Alcalá R., Alonso P.J. Spectroscopic study of X-irradiated $SrF_2:Mn$ // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1980. – V. 13. – P. 6049–6061.
14. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. I // J. Phys. Soc. Jpn. – 1954. – V. 9, No 5. – P. 753–766.
15. Rodriguez F., Moreno M. Dependence of the optical spectrum of MnF_6^{4-} on the $Mn^{2+}-F$ distance // J. Chem. Phys. – 1985. – V. 84, No 2. – P. 692–697.
16. Щербаков В.Д., Столов А.Л., Абдулсабиров Р.Ю. Исследование оптических центров Mn^{2+} в кристаллах PbF_2 и BaF_2 // Материалы междунар. науч. конф. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». – Казань, 2005. – С. 261–263.
17. Альтшуллер Н.С., Ерёмин М.В. Обменное и спин-орбитальное взаимодействие ионов Mn^{2+} в кристаллах $KZnF_3$ и $KMgF_3$ // Физика твердого тела. – 1979. – Т. 21, Вып. 1. – С. 181–186.
18. Ельяшев М.А. Спектры редких земель. – М.: ГИТТЛ, 1953. – 456 с.
19. Щербаков В.Д. Нестабильность локального окружения Mn^{2+} в BaF_2 // Кристаллография. – Принята в печать.
20. Barriuso M.T., Moreno M. Investigation of the $Mn^{2+}-F^-$ distance for Mn^{2+} in fluoride lattices with hexahedral coordination // Chem. Phys. Lett. – 1984. – V. 112, No 2. – P. 165–168.
21. Ham F.S. The Jahn–Teller effect: A retrospective view // J. Lumin. – 2000. – V. 85, No 4. – P. 193–197.
22. Luana V., Bermejo M., Florez M., Recio J.M., Pueyo L. Effects of a quantum-mechanical lattice on the electronic structure and $d-d$ spectrum of the $(MnF_6)^{4-}$ cluster in $Mn^{2+}:KZnF_3$ // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90, No 11. – P. 6409–6421.
23. Moreno M., Barriuso M.T., Aramburu J.A. The Huang–Rhys factor $S(a_{1g})$ for transition-metal impurities: a microscopic insight // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – V. 4, No 47. – P. 9481–9488.
24. Lucas M.C., Rodriguez F., Moreno M. Photoluminescence of $RbCaF_3:Mn^{2+}$: the influence of phase transitions // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – V. 5, No 9. – P. 1437–1446.
25. Adachi H., Shiokawa S., Tsukada M., Satoco C., Sugano S. Discrete variational X_α cluster calculations. III. Application to transition metal complexes // J. Phys. Soc. Jpn. – 1979. – V. 47, No 5. – P. 1528–1537.
26. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. – М.: Недра, 1974. – 328 с.

-
27. *Payne S.A., Chase L.L., Krupke W.E.* Optical properties of Cr^{3+} in fluorite-structure hosts and in MgF_2 // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86, No 5. – P. 3455–3461.
 28. *Harris E.A.* EPR of Mn^{2+} pairs in MgO and CaO // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1972. – V. 5, No 3. – P. 338–352.

Поступила в редакцию
24.06.15

Щербаков Виктор Дмитриевич – инженер кафедры оптики и нанофотоники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *vdscher@yandex.ru*