

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА И КРИСТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ MN

В статье на основе анализа в экспериментальных данных по термовысвечиванию обсуждаются возможные механизмы, лежащие в основе образования термолюминесценции рассмотренных систем. Сделан вывод об источниках свечения кристаллов и об идентичности центров, ответственных за рекомбинационное свечение и электронную спонтанную поляризацию.

Кристаллы триглицинсульфата (ТГС) в диэлектрическом отношении - являются прекрасными сегнетоэлектриками. Их применение в соответствующих областях науки и техники хорошо известно, причем перспективное использование связано с изучением в ТГС электрической поляризации, определяющей все физические свойства электрических кристаллов. В частности, многие физические свойства полностью обуславливаются микродефектами кристаллических структур ТГС. Изучению собственных и примесных дефектов кристаллов с помощью методов термовысвечивания (ТВ), фото-, рентгено- и термолюминесценции (ФЛ, РЛ, ТСЛ), оптического поглощения (ОП) и полос возбуждения (ПВ) посвящена предлагаемая работа.

Общие представления о структуре кристаллов ТГС и ее дефектности.

ТГС $(NH_2OH_2COOH)_2H_2SO_4$ относится к классу соединений глицина, сегнетоэлектрическая группа которых принадлежит к пространственной группе $P2_1$ (точечная группа 2), параэлектрическая фаза - к $P2_1/m$ (точечная группа $2/m$). Триглицинсульфат кристаллизуется в моноклинной сингонии; температура фазового перехода (температура Кюри T_c) равна $+49^\circ C$.

Присутствие в кристалле ТГС (выше T_c) центра симметрии полностью исключает пьезоэлектрические свойства в параэлектрической области. Пьезоэлектрический эффект имеет место только в сегнетоэлектрической фазе, реализуясь ниже температуры Кюри. Обе отмеченные области (фазы) ПФ и СФ довольно эффективно различаются по данным энергии активации (в предположении ионного характера электропроводности): в ПФ последняя составляет 0,6 эВ, а в сегнетоэлектрической области - 0,4 эВ. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Каждая формульная единица состоит из группы SO_4^- и двух плоских моле-

кул глицина $(NH_3^+CH_2COO^-)_2$, в которых группа NH_3 лежит вне плоскости других составляющих его атомов. Сама же структура кристаллов ТГС характеризуется сложной упаковкой молекул глицина $(NH_3CH_2COOH)_2$ и групп сульфат - ионов SO_4^- . Между молекулами глицина и сульфат - группами и только между молекулами глицина действуют водородные связи типа $O-H...O$ и $N-H...O$. О разной длины. Одна из связей $O-H...O$ длиной $2,44 \text{ \AA}$ между молекулами глицина приводит к появлению в структуре ТГС амфотерной молекулы - амфотерного глицина - $NH_3^+CH_2COO^-$ (две амфотерные молекулы на элементарную ячейку) [1].

Возвращаясь к дефектности такого сложного кристалла ТГС с химической формулой $(NH_3^+CH_2COOH)_2 \cdot (NH_3^+CH_2COO^-)SO_4^{2-}$, в котором на первом месте стоят молекулы глицина I и III (точнее ионы глициния), а на втором месте - амфотерный ион глицина или просто глицин, следует считать, что те или иные микродефекты являются центром захвата и рекомбинации для электронов и дырок. Проблема заключается еще и в том, что в ТГС реализуется сложная упаковка молекул глицина и сульфат - ионов, связанных между собой водородными связями $O-H...O$ и $N-H...O$, характеризующимися неодинаковыми связями (в \AA) между собой. Именно подобные связи энергетически неэквивалентны и в случае участия в центрах захвата и рекомбинации способны создавать энергетические пары типа: электронный центр захвата - дырочный центр свечения (ЭЦЗ - ДЦС) и дырочный центр захвата - электронный центр свечения (ДЦЗ-ЭЦС). В рамках зонной модели твердых тел эти пары в запрещенной зоне кристалла E_g образуют ряд локальных уровней, причем ЭЦЗ и ДЦЗ характеризуется энергиями термической ионизации E_T^- и E_T^+ относительно дна зоны проводимости и верха валентной зоны соответственно. В зависимости от соотно-

шения между вероятностью термического перехода p_T носителя заряда с ЦЗ в свободное состояние (электрона в зону проводимости, дырки в валентную зону) и вероятностью его рекомбинации с носителем заряда противоположного знака, локализованном на ЦС, локальные уровни в запрещенной зоне должны располагаться как в обычных диэлектриках, т.к. в ТГС $E_g \approx 5,17$ эВ [2].

Ниже приведены результаты экспериментальных исследований термовысвечивания, РЛ и ТЛ некоторых искусственных кристаллов ТГС с целью выяснения их «дефектности», т.е. исследования в конечном счете в триглицинсульфатах возможных электронно - дырочных центров, рекомбинационных процессов, а также оценки основных параметров центров: E_T - энергии термической ионизации ЦЗ; S_T и S_R - эффективных сечений захвата и рекомбинации носителей заряда ловушками и ЦС; параметра p_T и величины, p_0 отражающей вероятность перехода ЦЗ с E_T из одного состояния в другое. Подобная постановка задачи вызвана тем обстоятельством, что аналогичное изучение ТГС указанными методами, судя по литературным данным, не проводилось.

Анализ экспериментальных данных по термовысвечиванию и термолюминесценции в кристаллах ТГС.

Методами ТВ и люминесценции детальному исследованию были подвергнуты три кристалла ТГС: ТГСпф, ТГСсф и ТГС: Мп. Эти кристаллы были выращены из водных растворов в сегнетоэлектрической фазе (ТГСсф), параэлектрической (ТГСпф), легированные окисью марганца (5 моль % в шихте Мп).

По данным спектроскопического анализа во всех кристаллах присутствуют Mg и T_1 (по 0,01 вес %), Si (0,01 вес %), а в образцах, активированных ванадием и марганцем (содержание в образце 0,002 вес %), обнаружено железо (0,001 вес %).

Кривые термовысвечивания предварительно не облученных кристаллов ТГС, снятые в интервале 255 - 400К, характеризуются одним пиком с $T_{max} = 312-340$ К.

Специально проведенные эксперименты по анализу спектрального состава этих пиков ТВ показали, что они высвечиваются в «синей» полосе ТЛ с $\lambda_m = 450-470$ нм, появляющейся также

в спектрах рентгенолюминесценции, причем λ_m РЛ = λ_m ТЛ. Все значения T_{max} пиков термовысвечивания, I_λ полос ТЛ, в которых высвечиваются пики, и величины L приведены в таблице. Поскольку площади L под КТВ и I_λ полос ТЛ пропорциональны концентрациям дефектов, являющихся ЦЗ и ЦС соответственно, то из табличных данных следует возрастание дефектности в ряду ТГС: ТГСпф – ТГСсф ТГС:Мп.

Оценка параметров E_T, p_T, p_0, S_T и коэффициента захвата $B_T = v_T S_T$ [3] осуществлялась в предположении равенства эффективной и свободной масс носителей заряда. Рассчитанные значения параметров приведены в таблице: оценка $S_T = p_0 / v_T N_C$ ($v_T = 3kT_m / m$)^{1/2}, $N_C = 2(2\pi kT_m / h^2)$ ^{3/2} - концентрация электронных уровней), параметра показала, что для всех исследуемых ТГС эффективные сечения рекомбинации практически совпадают между собой, составляя по порядку величины 10^{-22} см². Эти близкие значения дают основание сделать вывод об однотипности ЦС, ответственных за «синюю» люминесценцию ($\lambda_m = 450 - 470$ нм). Исходя из общих структурно - кристаллохимических особенностей ТГС (наличие амфотерных ионов и молекул глицина без амфотерной конфигурации), можно считать, что рекомбинационными центрами «синего» излучения будут центры типа О, т.е. в нашем случае амфотерные ионы. Центры свечения подобного типа в ТГС кристаллах можно трактовать как ионизированные дырочные центры, возникающие вследствие захвата дырки (потери электрона с его переходом в свободное состояние – e^-) одним из ионов кислорода неамфотерной молекулы глицина: $O^{2-} + e^+ (-e^-) \rightarrow O^- + e^-$. В свою очередь, наибольшую величину электроотрицательности (способности данного атома к присоединению электрона) по сравнению со всеми отмеченными ранее примесными элементами (Si, Mg, Ti, Fe и др.) имеет Н = 2,2 [4]. Это обстоятельство дает основание считать, что в изучаемых нами ТГС захват электронов будет осуществляться на локальные уровни, связанные с водородом. В пользу этих «Н» центров захвата свидетельствуют близкие значения эффективных сечений захвата и коэффициентов захвата электронов B_T во всех анализируемых кристаллах.

Предлагаемые модели центров захвата и свечения позволяют схематически представить механизмы термического свечения следующим

образом. В процессе синтеза триглицинсульфатов протекает одновременное образование – О ЦС и равное им число «Н» - центров захвата электронного типа. В ходе нагревания кристалла ТГС под действием тепловых квантов происходит освобождение электронов с «водородных» ЦЗ и рекомбинация их через зону проводимости с дырками, локализованными на О ЦС. Захватив e^- , О центр переходит в возбужденное состояние (*), из которого затем – в основном с излучением: $O^- + e^- \rightarrow (O^-)^* - O^- + h\nu$.

Из модельных представлений центров следует, что ЦЗ и ЦС - совершенно различные по природе дефекты кристаллической структуры триглицинсульфатов, а отсюда и вытекает рекомбинационный характер свечения исследуемых нами ТГС. В пользу рассмотренной электронной рекомбинационной люминисценции в изучаемых ТГС свидетельствует тот факт, что в пределах каждого, отдельно взятого кристалла, соответствующие интенсивности спектров ТВ и люминисценции сопоставимы между собой. Принимая во внимание то обстоятельство, что в структуре ТГС, наряду с амфотерными ионами, параллельно существуют неионизированные группы СООН, можно высказать предположение об участии ионов кислорода этих групп в роли дырочных ЦС типа «О»: $COO^{обл} COO^- + e^-$.

Из табличных ТВ данных и работы [1] видно совпадение температуры Кюри T_c и T_{max} в «чистом» ТГС сф ($T_c = 49^\circ C$). Несмотря на совпадение T_c и T_{max} нельзя говорить об одинаковых механизмах, лежащих в основе образования ТЛ и ТВ, с одной стороны, и возникновения спонтанной поляризации и фазового перехода второго рода в ТГС кристаллах, с другой стороны. Действительно, механизмы возникновения спонтанной поляризации и фазового перехода обусловлены наличием упорядоченной сильной водородной связи ($0,22 \pm 0,30$ эВ), способствующей появлению электрических диполей типа $NH_3^+ \cdot CH_2COO^-$, и последующим разупорядочением Н...О – связей, связанных с перемещением водорода вдоль всей О-Н...О цепочки. В то же время, как установлено выше, механизмы захвата и рекомбинации носителей заряда в ТГС кристаллах носят электронный характер (электронные «Н» - ЦЗ и ЭРЛ).

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие общие выводы:

1. В «чистых» и активированных кристаллах ТГС полосы излучения с $\lambda_{max} = 450-470$ нм могут быть обусловлены только дырочными ЦС типа O^- .

2. ЦЗ, ответственные за пики ТВ в интервале 310-335 К, идентичны. Предполагается, что эти центры связаны с водородом, не входящим структурно в сильную Н...О связь.

3. Параллелизм в положении пиков T_{max} и температур Кюри в исследуемых ТГС не свидетельствует об участии одних и тех же центров в процессах, ответственных за рекомбинационное свечение и электронную спонтанную поляризацию.

4. Возможное разделение кристаллов ТГС по их «дефектности». Поскольку при синтезе кристаллов стабильные условия кристаллизации должны приводить к снижению их дефектности, то можно говорить о менее стабильных физико-химических условиях формирования образцов ТГС:Мп по сравнению с таковыми остальных ТГС – кристаллов.

Поглощение, возбуждение и ФЛ (РЛ) в ТГС и ТГС:Мп

Спектры фотолюминесценции кристаллов ТГС:Мп, облученных рентгеновскими лучами ($5 \cdot 10^5 P, 300^\circ K$), состоят из стабильных полос с λ_{max} 603,6 нм, 560 нм и 500 нм и двух групп полос, одна из которых приходится на узкую область со средним значением максимума $\bar{\lambda}_{max} = 406,2$ нм, другая - на область с $\bar{\lambda}_{max} = 416,2$ нм.

В спектре оптического поглощения «чистых» ТГС и ТГС:Мп обнаружены «общие» полосы поглощения с максимумами вблизи 266, 291 и 309 нм, в то время как в кристаллах ТГС, активированных двухвалентным марганцем, ПП расположены при 520, 416, 385 и 336 нм. В спектре возбуждения кристаллов ТГС:Мп с ними коррелируют полосы возбуждения с аналогичными $\lambda_{воз}$.

Из данных по выделенным в результате разложения спектров элементарным полосам ФЛ и ОП следует, что имеющие место различия в люминесценции и поглощении кристаллов ТГС чистого и ТГС:Мп связаны с наличием марганца в структуре ТГС. Рассмотрим наиболее вероятные модели центров ОП и их взаимосвязь с теми или иными ПП, т.к. либо непосредственно в этих центрах поглощения происходит возбуждение люминесценции (внутрицен-

тровая люминесценция), либо именно на центрах поглощения осуществляется заключительный рекомбинационный акт с излучением световых квантов различной энергии.

Марганец в виде Mn^{2+} в кристаллах ТГС способен находиться в комплексах с кубической симметрией, т.е. в кубической координации с восемью лигандными ионами кислорода в вершинах куба.

Необходимо исходить из условия, что основным электронным состоянием марганца является 6S , энергия которого не расщепляется кубическим полем, при полном расщеплении при этом квантовых уровней (${}^4G, {}^4P, {}^4D, {}^4F$) на ряд подуровней и сдвиге большинства из них по отношению к основному уровню. В случае кристалла ТГС: Mn^{2+} с нахождением Mn^{2+} в восьмерной координации расположение основного уровня и расщепленных квантовых уровней должно подчиняться правилу [5]: $A_{1g}({}^6S) \rightarrow T_{1g}({}^4G), T_{2g}({}^4G), A_{1g}({}^4G)E_g({}^4G), T_{2g}({}^4D), E_g({}^4D)$, причем реальные переходы, обуславливающие оптическое поглощение в ТГС (по сравнению со свободным Mn^{2+}) по нашим измерениям, равны:

$$A_{1g}({}^6S) \rightarrow E_g({}^4D) - 336 \text{ нм} (3,67 \text{ эВ}),$$

$$A_{1g}({}^6S) \rightarrow T_{2g}({}^4D) - 385 \text{ нм} (3,2 \text{ эВ}),$$

$$A_{1g}({}^6S) \rightarrow A_{1g}({}^4G) - 416 \text{ нм} (2,96 \text{ эВ}),$$

$$A_{1g}({}^6S) \rightarrow T_{1g}({}^4G) - 520 \text{ нм} (2,37 \text{ эВ}).$$

Возникновение ФЛ в ионах Mn^{2+} в кубической координации (Mn_8^{2+}) происходит с переходом с расщепленных квантовых уровней на уровень основного состояния $A_{1g}({}^6S)$. Описанный нами процесс возбуждения центров ОП Mn_8^{2+} показал отсутствие фотолюминесценции при

возбуждении центра 336 нм ($E_g({}^4D) \rightarrow A_{1g}({}^6S)$ – ФЛ отсутствует), при прямом возбуждении центра при 385 нм ($T_{2g}({}^4G) \rightarrow A_{1g}({}^6S)$ – полоса ФЛ с $\bar{\lambda}_{\max 1} = 406, 2$ нм) и центра 416 нм ($A_{1g}({}^4G) \rightarrow A_{1g}({}^6S)$ – ФЛ при $\bar{\lambda}_{\max 2} = 436,2$ нм). И, наконец, $\lambda_{\text{воз}} \sim 520$ нм вызвало появление трех вышеупомянутых полос ФЛ (500, 560 и 604 нм), уменьшающихся по интенсивности от наиболее максимальной полосы 560 к существенно минимальной полосе 500 нм, через полосу 603,6 нм, составляющую порядка 20-25% по интенсивности от полосы 560 нм.

Так как марганец в ТГС кристаллах находится в состоянии Mn_8^{2+} , то вполне понятна связь подобного Mn с интенсивностью полосы ФЛ 560 нм, тем более, что люминесценция связана в основном с переходом $T_{1g}({}^4G)$ – уровня на $A_{1g}({}^6S)$ уровень согласно схеме: $T_{1g}({}^4G) \rightarrow A_{1g}({}^6S)$ – полоса свечения 560 нм. В то же время вопрос о люминесценции 500 и 604 нм остается открытым. Дело в том, что, если бы Mn^{2+} находился не только в восьмерной координации, но и в октаэдрической координации с шестью ионами кислорода (или F^-, S^{2-} и другими лигандными ионами) – Mn_6^{2+} , а также в тетраэдрической координации, т.е. координации с четырьмя лигандными ионами, расположенными по вершинам тетраэдра, (в котором отсутствует центр симметрии и отсутствует знак g) – M_4^{2+} , то сила кристаллического поля Dq определяется правилом: $Dq_{\text{окт}} : Dq_{\text{куб}} : Dq_{\text{тетр}} = 1 : 8/9 : 4,9$ [6].

Его выполнение однозначно свидетельствует о том, что с уменьшением Dq от $Dq_{\text{окт}}$ к $Dq_{\text{тетр}}$ возрастает энергия переходов, поэтому соответственно меняется и цвет люминесценции и положение определяющей его единственной полосы излучения, возникающей из одного и того же перехода $T_{1g}({}^4G) \rightarrow A_{1g}({}^6S)$: в тетраэдре типичным является зеленое свечение (люминесцентный переход $T_{1g}({}^4G) \rightarrow A_{1g}({}^6S)$, в октаэдре – оранжево-красное свечение, а в кубической координации – полосы ФЛ будет находиться между приведенными полосами люминесценции [7].

Согласно структурным и кристаллохимическим особенностям в кристаллах ТГС исключена возможность формирования тетраэдрических координаций, но не отражается появление октаэдрических позиций.

В частности, по [8] в ТГС не только доказано существование $Dq_{\text{окт}}$, но и установлен меха-

Таблица. Параметры центров захвата в кристаллах ТГС

Кристаллы	ТГС пф	ТГС сф	ТГС:Мп
I ус. ед.	32	50	60
L ус. ед.	18	28	34
$T_m, {}^0K$	312	322	334
$E_T, \text{эВ}$	0,39	0,40	0,46
$\rho_0, 10^5 \text{ с}^{-1}$	0,74	0,86	1,20
$\rho_T, 10^2 \text{ с}^{-1}$	3,16	3,22	3,94
$\tau, 10^6 \frac{\text{см}}{\text{с}}$	11,8	11,9	12,0
$N_c, 10^{28}$	26,5	26,9	28,0
$S_T, 10^{22} \text{ см}^2$	2,4	2,68	4,0
$V_T, 10^{15}$	2,83	2,18	4,8

низ формирования: в участия принимают ионы кислорода, молекул глицина II и III (GII, GIII) при аксиальных транс-положениях ионов O^{2-} – сульфатных SO_4^{2-} групп, причем GII и GIII представляют собой радикалы $NH_3^+ \cdot CH_2COO^-$ с неодинаковыми длинами связей. Поэтому вполне ясно, что один и тот же переход в октаэдрической координации и кубической $T_{1g}(^4G) \rightarrow A_{1g}(^6S)$ приводит к полосам свечения 604 нм и 560 нм (в случае тетраэдра переход $T_1(^4G) \rightarrow A_1(^6S)$ привел бы к полосе 500 нм). По данным работы [8] ФЛ 500 нм в Мп может быть объяснена реализацией излучательного перехода, $T_{2g}(^4G) \rightarrow A_{1g}(^6S)$ [9]. Необходимы дополнительные исследования.

В заключении следует заметить, что если ПП 266 и 291 дают «связанные» ионы S_{I-O_I} и $S_{II-O_{II}}$ [10], то поглощение при 310 нм связано с дырочным центром SO_4^{2-} , расположенным вблизи верха валентной зоны как ДЦЗ. Последние возникают под действием рентгеновского облучения и в результате отдачи электрона (захвата дырки) сульфатным ионом-радикалом $SO_4^{2-} (SO_4^{2-} - e^-(+e^+) \rightarrow SO_4^-)$. Оптический переход SO_4^- – центра отвечает по энергии области 300-400 нм. Приведенное описание оптического центра 310 нм и его связь с дырочным центром SO_4^- хорошо подтверждается результатами работы [6, 11].

Список использованной литературы:

1. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: «Наука», 1968, 467с.
2. Верховская К.А., Фридкин В.М. О поведении края собственного поглощения в триглицинсульфате и сегнетовой соли в области фазового перехода. // Физика твердого тела, 1966, т.8, вып.10, с.3129-3130.
3. Nicholas K., Wood T. The evaluation of electron trapping the thermoluminescence glow curves in cadmium sulfide. // Brit.J.Appl.Phys., 1964, v.17, №7, p.783-795
4. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: «Наука», 1975, 335с.
5. Medlin W. L. The nature of traps and emission centers in thermoluminescent rock materials, «Thermoluminescence of geological materials», New York, 1968, p.193-225.
6. Бальхаузен К. Введение в теорию лигаидов. М.: «Мир», 1964, 356с.
7. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: «Недра», 1975, 327с.
8. T. Stankowska. The influence of foreign ions impurities on the dielectric properties of TTC-like crystals. Acta physica polonca, 1983, v. A64, №1, p.115-122.
9. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев, «Наукова думка», 1978, 296с.
10. Н.А.Романюк, И.Ф.Вибль. Поляризация полос поглощения дефектных кристаллов сегнетовой соли и триглицинсульфата. Кристаллография, 1970, т.15, вып.4, с.746-751.
11. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев, «Наукова думка», 1976, 265с.