

УДК 544.22

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОЛЬФРАМАТА КАЛЬЦИЯ С ВАКАНСИЯМИ КИСЛОРОДА

© 2023 г. Е. В. Соколенко^{1, *}, Е. С. Буянова², З. А. Михайловская^{2, 3}, Г. В. Слюсарев¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

³Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО
Российской академии наук, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: sokolenko-ev-svis@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 14.09.2023 г.

Из первых принципов выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры чистого CaWO_4 и CaWO_4 , содержащего кислородные вакансии. Вычисленные значения сравнивали со значениями, полученными из экспериментальных кривых термостимулированной люминесценции. Влияние вакансий и разупорядочения структуры отражается в появлении дополнительных уровней в запрещенной зоне.

Ключевые слова: шеелит, дефекты решетки, DOS, ТСЛ

DOI: 10.31857/S0002337X23090130, **EDN:** GBRLSN

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамат кальция (CaWO_4) является известным материалом с привлекательными свойствами люминесценции, который находит новые области использования. Недавно было показано, что CaWO_4 перспективен для криогенных сцинтилирующих болометров [1–4]. Его люминесценция [3–6] и оптические [7] свойства были детально изучены, установлено влияние примесных и собственных дефектов, в т.ч. вакансий кислорода. Эмиссионный спектр CaWO_4 хорошо соответствует спектральной чувствительности фотокатодов и кремниевых фотоумножителей, поэтому материал может быть включен в устройства обработки рентгеновских изображений [3].

Для интерпретации природы центров захвата и люминесценции перспективны методы на основе теории функционала плотности (DFT). Первоначальная информация об электронной структуре была выведена из спектров отражения, измеренных в области фундаментального поглощения, которые были проанализированы с использованием результатов расчетов молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбит (МО ЛКАО) [8]. CaWO_4 имеет ширину запрещенной зоны $E_g = 6.5$ эВ. Валентная зона главным образом состоит из состояний $O\ 2p$, смешанных с $W\ 5d$ -состояниями, тогда как зона проводимости — из W

$5d$ -состояния. Однако расчетные данные зависят от применяемого метода [1, 7–12]. Эффективность вычислений должна определяться в этом случае сравнением с экспериментальными данными [1, 13, 14].

Расчет дает диапазон E_g от значения 3.5 эВ, полученного методом DFT с использованием пакета CASTEP, до 6.5 эВ (ЛКАО) CRYSTAL06 [8]. В экспериментах получены значения E_g от 3.87 эВ (по спектрам поглощения) [15] до 7.0 эВ (возбуждение термостимулированной люминесценции (ТСЛ)) [16].

Чаще используют значение $E_g = 5.2 \pm 0.3$ эВ [14, 17], которое хорошо совпадает в экспериментах и расчетах, поэтому его можно использовать для исследования эффектов в процессе изменения концентрации дефектов. Авторы [9] приходят к заключению, что центры, связанные с кислородными вакансиями, производят донорные энергетические уровни в запрещенной зоне.

Целью работы было установление природы центров захвата электронов, а также роли дефектов структуры в формировании этих центров.

Основными дефектами в CaWO_4 [10] являются кислородные вакансии V_O^{2+} , для изучения эффекта их влияния выполнялись вычисления из первых принципов с пакетом программного обеспечения CRYSTAL17 [18].

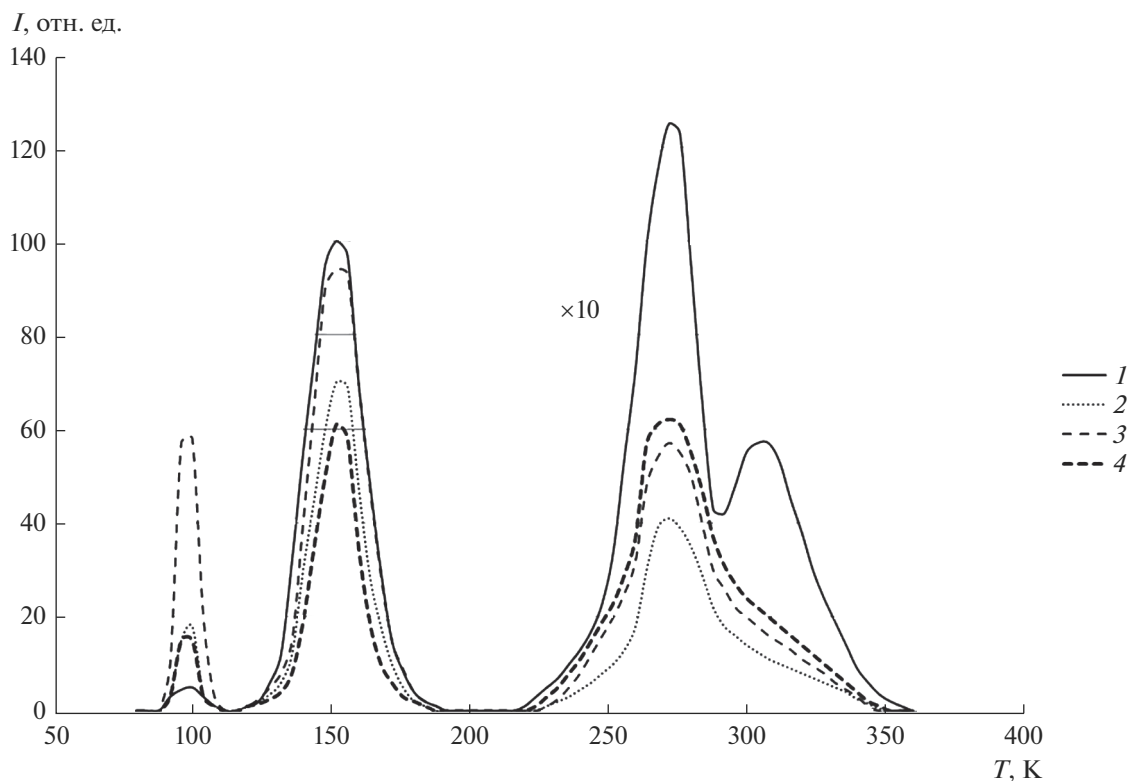


Рис. 1. Кривые ТСЛ CaWO_4 после отжига в атмосфере с различным парциальным давлением кислорода (p_{O_2}): 1 – 10^{-10} , 2 – 10^{-8} , 3 – 10^{-5} , 4 – 2.1×10^4 Па.

В данной работе для изучения эффекта влияния V_{O} в структуре CaWO_4 выполнялись вычисления из первых принципов с использованием пакета программного обеспечения QUANTUM ESPRESSO PWscf (плоская волна с самосогласованным полем). Были построены две модели на основе суперячейки $2 \times 2 \times 2$: чистого CaWO_4 и CaWO_4 , содержащего кислородные вакансии V_{O} , аналогично [19]. Структурная оптимизация выполнялась с помощью алгоритма Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [20], с использованием подходов в рамках DFT [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вакансии кислорода создавали в процессе отжига в широком интервале парциальных давлений кислорода с выдержкой при заданном давлении и последующей закалке. Давление кислорода регулировали и контролировали с использованием твердотельного насоса и датчика на основе циркониевой керамики с ионной проводимостью по кислороду. Подтверждением образования вакансий является образование центров “зеленой” люминесценции [21] и металлических кластеров при длительном отжиге при парциальных давлениях ниже 10^{-15} Па.

Диапазон температур измерений ТСЛ составлял 78–650 К. Испускаемая при термостимулированном высвечивании светосумма измерялась относительно эталонного люминофора Р-420-1 стандартной техникой [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых ТСЛ (рис. 1) наблюдаются основные пики при 100 и 152 К, после отжигов с понижением давления кислорода появляются пики при температурах 272 и 304 К.

Бездефектные структуры CaWO_4 показали потолок валентной зоны (ВЗ) около 7 эВ, дно зоны проводимости (ЗП) – 11.7 эВ (расчетное значение $E_F = 7.348$ эВ), при этом электронные структуры идентичны для всех атомов (рис. 2). Образование V_{O}^{2+} создает дополнительные уровни в зоне запрещенных энергетических состояний [23, 24]. Образуются глубокий уровень (2.65 эВ) за счет вклада dW и pO и мелкие вблизи ВЗ и ЗП (рис. 3 и 4).

Структура CaWO_4 , включающая V_{O}^{2+} , показывает образование дополнительных уровней около дна ЗП и потолка ВЗ: потолок ВЗ около 7.26 эВ, дно ЗП – 11.52 эВ (рис. 3) ($E_F = 9.915$ эВ). Наблюдается

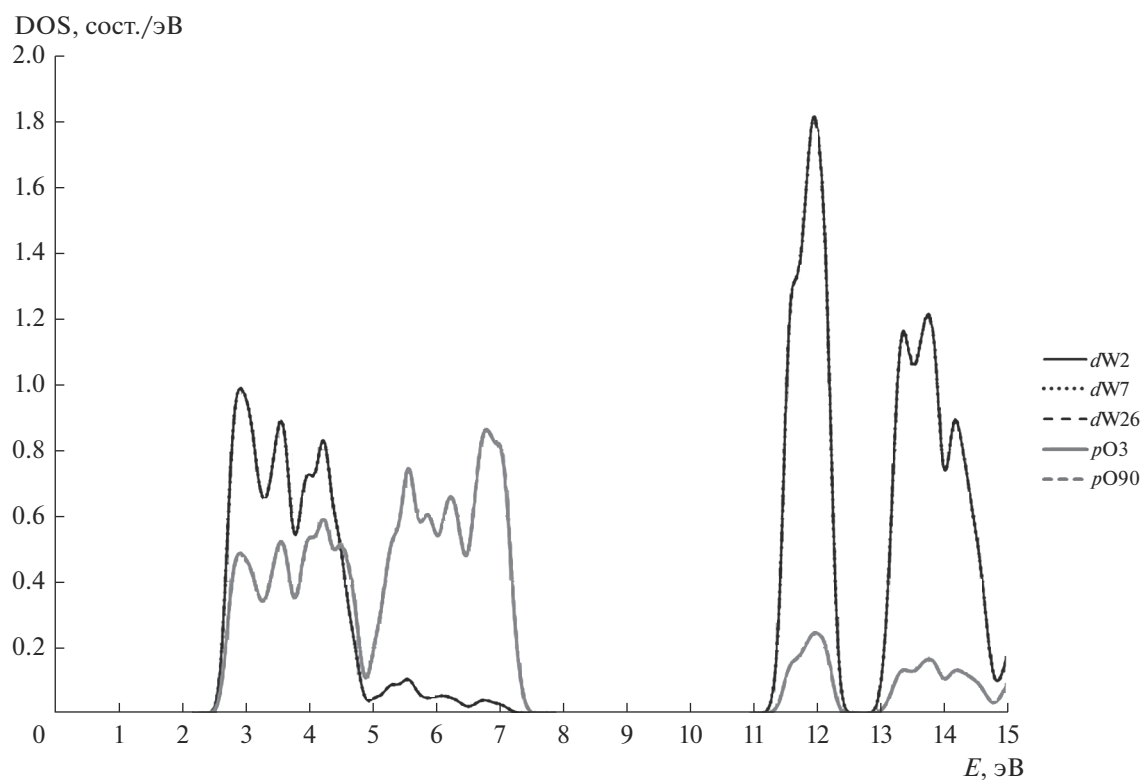


Рис. 2. Полная плотность состояний (DOS) бездефектной структуры CaWO_4 , $E_F = 7.348$ эВ.

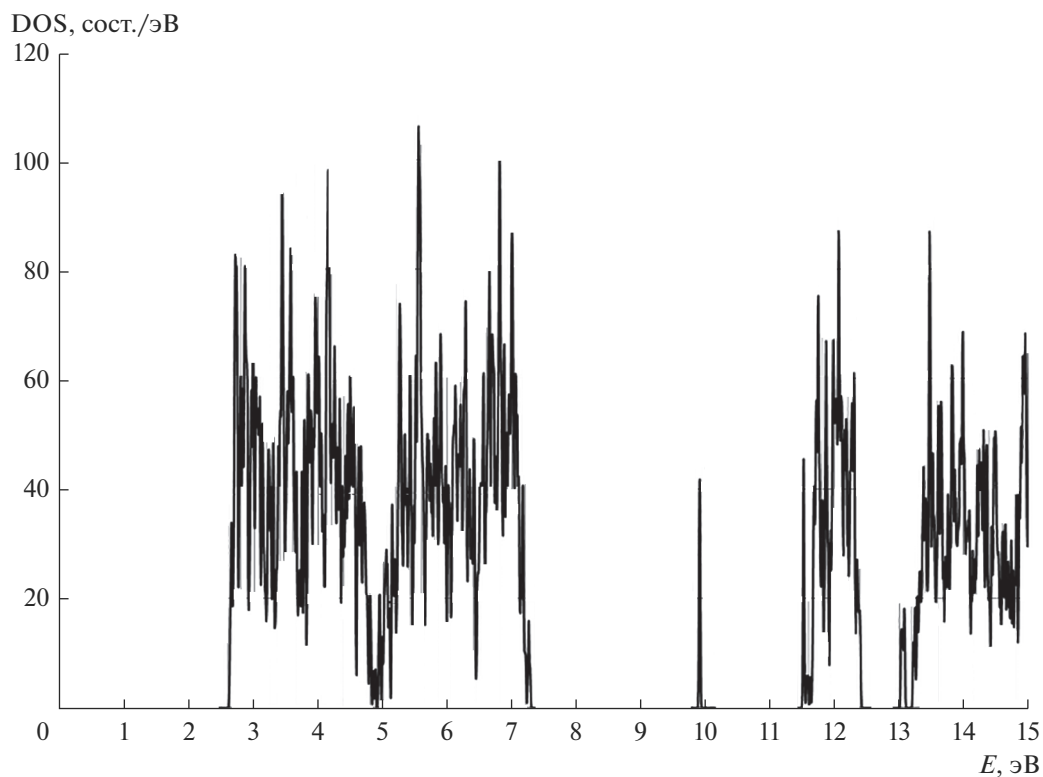


Рис. 3. Полная плотность состояний (DOS) $\text{CaWO}_4 + V_O$, $E_F = 9.915$ эВ.

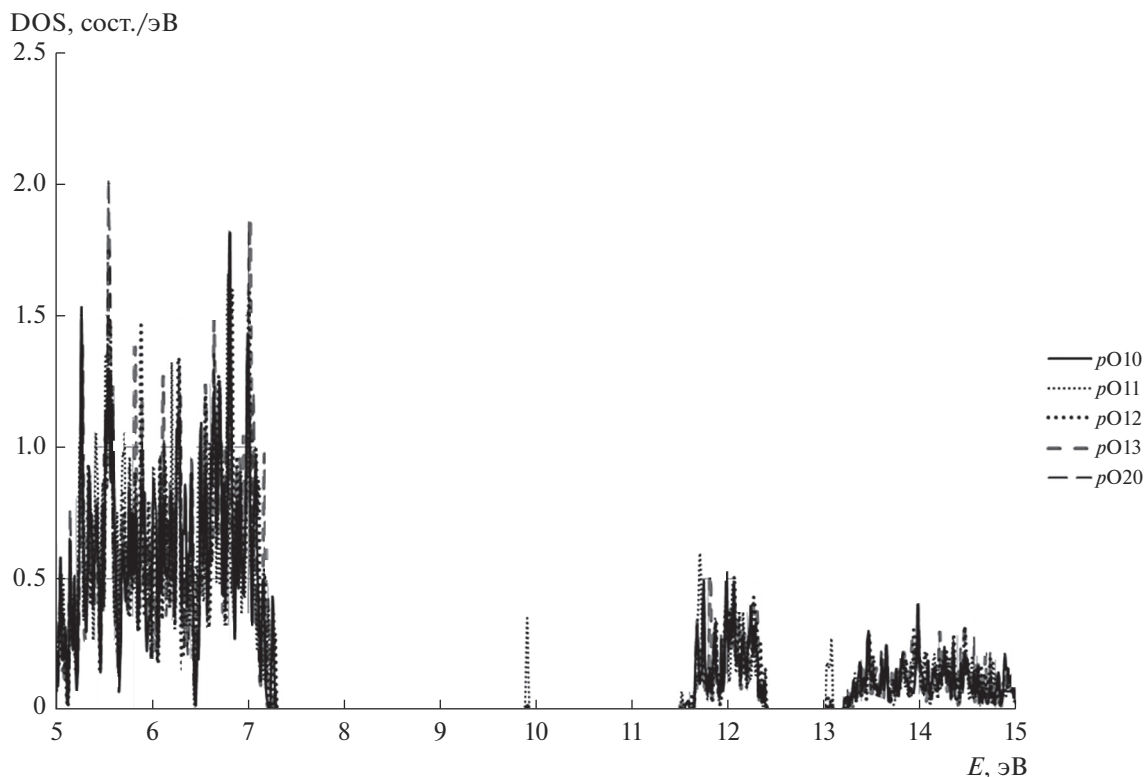


Рис. 4. Парциальная плотность состояний кислорода ($pDOS$) $CaWO_4 + V_O$ (приведены для различных позиций вблизи вакансий кислорода (O10–O12 входят в дефектный тетраэдр WO_3)).

различная электронная структура для атомов суперячейки вследствие их неидентичности. Наибольший вклад в образование дополнительных уровней вносят атомы вольфрама дефектного тетраэдра вблизи вакансий. Близкие результаты получены в работе [6], однако пик плотности состояния в запрещенной зоне (ЗЗ) на уровне приблизительно 2.3 эВ возникает только за счет вклада O 2*p*. В данной работе электронная структура и спектры поглощения для идеального $CaWO_4$ и $CaWO_4$, содержащего кислородные вакансии V_O^{2+} , были вычислены с помощью теории функционала плотности кодом CASTEP с оптимизируемой структурой решетки.

Сужение ЗЗ смещает спектры возбуждения и люминесценции, возникает “зеленая” полоса [21]. Спектры возбуждения и люминесценции внутренних “синих” центров – соответственно 5.2 и 2.88 эВ, внешней “зеленой” люминесценции – 4.6 и 2.3 эВ [13]. Эти центры одной природы, что подтверждено при изучении температурной зависимости спектров возбуждения и люминесценции [25]: первые связаны с регулярными тетраэдрами WO_4 , вторые – вблизи с тетраэдрами WO_4 вакансий кислорода. Повышение температуры

приводит к высокоэнергетическому сдвигу и расширению полос излучения [25] вследствие перекрытия края возбуждения внутренней эмиссии с соседней полосой поглощения дефектных центров. Это подавляет их возбуждение и приводит к спектральному перераспределению излучаемого света в пользу “синей” эмиссии. Можно предположить, что эти центры идентичны, т.е. это нормальный и искаженный тетраэдры рядом с вакансией кислорода. Следовательно, полосы излучения на уровне 2.2–2.4 эВ являются результатом рекомбинации электронно-дырочных (e–h) пар около кислородных вакансий [13].

Электронно-дырочные ловушки образуют центры захвата, ответственные за пики ТСЛ. Пики ТСЛ при 100 и 152 К, вероятно, связаны с примесными дефектами [22], пик 304 К обусловлен V_O^{2+} , глубина ловушки примерно соответствует глубине уровней (рис. 3–5). Основной вклад в образование этих уровней вносят окрестности дефекта. Аналогичные результаты получены в работе [23], где приведены спектры ТСЛ идеального кристалла $CaWO_4$ с двумя основными пиками – при 160 и 240 К, природа пика 302 К в спектрах неупорядоченных кристаллов не выяснена.

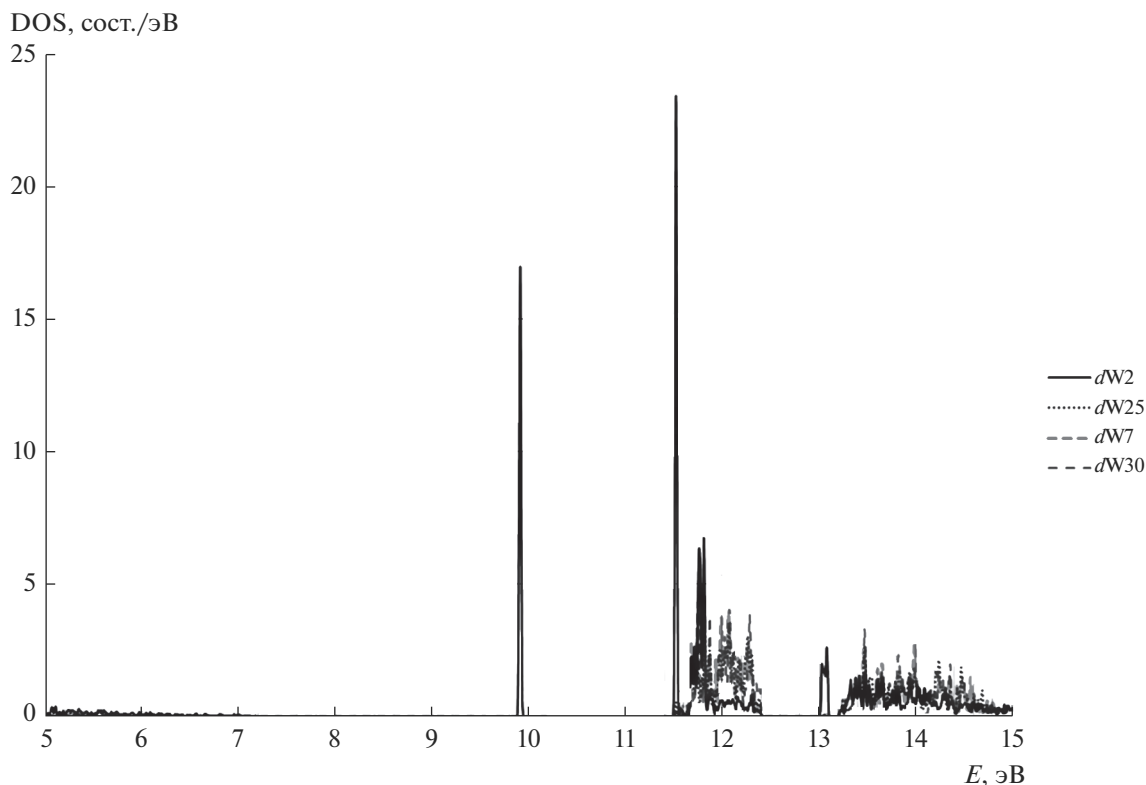


Рис. 5. Парциальная плотность состояний вольфрама ($pDOS$) $CaWO_4 + V_O$ (приведены для различных позиций вблизи вакансий кислорода (W2 входит в дефектный тетраэдр WO_3)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ТСЛ вольфраматов со структурой шеелита изучена как функция их состава по кислороду. Нейтральный сложный дефект $Na_{Ca}-V_O$, как предполагается, ответственен за пик при 100 К. Пики при 164 и 290 К предварительно приписывались комплексу $Na_{Ca}-V'_O-WO_4$ [22]. Пик при 304 К связан с V_O^{2+} .

Значение $E_g = 4.7$ эВ для бездефектного вольфрамата меньше расчетного $E_g = 6.5$ эВ [8], но ближе к экспериментальному 5.2 эВ [14]. Расчет ширины ЗЗ с привлечением зонных методов занижает значения E_g по сравнению с методами Хартри–Фока. Вычисления позволили получить информацию о происхождении и положении электронных состояний в энергетических зонах $CaWO_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, аттестация и экспериментальное определение функциональных характеристик материалов было выполнено при поддержке гранта РФФ 20-73-10048.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникаль-

ный идентификатор проекта RF—2296.61321X0043 (соглашение № 075-15-2021-672) и Центра коллективного пользования “Геоаналитик” Института Геологии и геохимии УрО РАН (дооснащение и развитие при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-680)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spassky D., Mikhailin V., Nazarov M., Ahmad-Fauzi M.N., Zhanov A. Luminescence and Energy Transfer Mechanisms in $CaWO_4$ Single Crystals // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 2753–2762. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.05.028>
2. Ninkovic J., Angloher G., Bucci C., Cozzini C., Frank T., Hauff D., Kraus H., Majorovits B., Mikhailik V., Petricca F., Pröbst F., Ramachers Y., Rau W., Seidel W., Uchaikin S. $CaWO_4$ Crystals as Scintillators for Cryogenic Dark Matter Search // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2005. V. 537. P. 339–343. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.08.039>
3. Michail C., Valais I., Fountos G., Bakas A., Fountzoula C., Kalyvas N., Karabotsos A., Sianoudis I., Kandarakis I. Luminescence Efficiency of Calcium Tungstate ($CaWO_4$) under X-ray Radiation: Comparison with $Gd_2O_3:S:Tb$ // Meas. 2018. V. 120. P. 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.02.027>
4. Mikhailik V.B., Kraus H., Miller G., Mykhaylyk M.S., Wahl D. Luminescence of $CaWO_4$, $CaMoO_4$, and

- ZnWO₄ Scintillating Crystals under Different Excitations // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 083523-1–083535-8.
<https://doi.org/10.1063/1.1872198>
5. *Mork V., Namozov B., Yaroshevich N.* Complex Oxides: Electron Excitations and their Relaxation // *Radiat. Meas.* 1995. V. 24. № 4. P. 371–374.
 6. *Li Y., Sun L., Wang Z., Wang S., Liu X., Wang Y.* Investigation of Oxygen Vacancy and Photoluminescence in Calcium Tungstate Nanophosphors with Different Particle Sizes // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 50. P. 36–41.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.022>
 7. *Du P., Wu S., Yu J.S.* Synthesis, Electronic Structure and Luminescence Properties of Color-Controllable Dy³⁺/Eu³⁺-Codoped CaWO₄ Phosphors // *J. Lumin.* 2016. V. 173. P. 192–198.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.014>
 8. *Evarestov R.A., Kalinko A., Kuzmin A., Losev M., Purans J.* First-Principles LCAO Calculations on 5d Transition Metal Oxides: Electronic and Phonon Properties // *Integr. Ferroelectr.* 2009. V. 108. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1080/10584580903323990>
 9. *Shao Z., Zhang Q., Liu T., Chen J.* First-Principles Study on the Electronic Structure of CaWO₄ Crystals Containing the F-Type Centers // *Solid State Commun.* 2008. V. 146. P. 258–260.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.014>
 10. *Shao Z., Zhang Q., Liu T., Chen J.* Computer Study of Intrinsic Defects in CaWO₄ // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2008. V. 266. P. 797–801.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.01.018>
 11. *Shao Z., Zhang Q., Liu T.* First-principles Study on Electronic Structure and Absorption Spectra for the CaWO₄ Crystal with Oxygen Vacancy // *Comput. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1018–1021.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.02.013>
 12. *Afanasiev P.* Non-Aqueous Metathesis as a General Approach to Prepare Nanodispersed Materials: Case Study of Scheelites // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 229. P. 112–123.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.05.006>
 13. *Carvalho I.P., Lima A.F., Lalic M.V.* Theoretical Study of Electronic and Optical Properties of the Scheelite MWO₄ (M = Ca, Sr or Ba) Compounds by Applying the Modified Becke-Johnson Exchange-correlation Potential // *Opt. Mater.* 2019. V. 92. P. 187–194.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.026>
 14. *Orhan E., Anicete-Santos M., Maurera M.A.M.A., Pontes F.M., Souza A.G., Andrés J., Beltrán A., Varela J.A., Pizani P.S., Taft C.A., Longo E.* Towards an Insight on the Photoluminescence of Disordered CaWO₄ from a Joint Experimental and Theoretical Analysis // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 1284–1291.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.038>
 15. *Treadway M.J., Powell R.C.* Luminescence of Calcium Tungstate Crystals // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 4003–4011.
<https://doi.org/10.1063/1.1681693>
 16. *Murk V., Nikl M., Mihokova E., Nitsch K.* A Study of Electron Excitations in CaWO₄ and PbWO₄ Single Crystals // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 249–256.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/1/026>
 17. *Mikhailik V.B., Kraus H., Wahl D., Itoh M., Koike M., Bailiff I.K.* One- and Two-Photon Excited Luminescence and Band-Gap Assignment in CaWO₄ // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 205110.
 18. *Gouveia A.F., Assis M., Ribeiro L.K., Lima A.E.B., de Oliveira Gomes E., Souza D., Galvao Y.G., Rosa I.L.V., da Luz Jr. G.E., Guillamon E., Longo E., Andres J., San-Miguel M.A.* Photoluminescence Emissions of Ca_{1-x}WO₄:xEu³⁺: Bridging between Experiment and DFT Calculations // *J. Rare Earths.* 2022. V. 40. P. 1527–1534.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.08.023>
 19. *Giannozzi P. et al.* QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Opensource Software Project for Quantum Simulations of Materials // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 395502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
 20. *Fletcher R.* Practical Methods of Optimization. N. Y.: Wiley, 1987.
 21. *Синельников Б.М., Соколенко Е.В., Зевков В.Ю.* Природа центров “зеленой” люминесценции в шеелите // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32. № 9. С. 1139–1141.
 22. *Соколенко Е.В., Жуковский В.М., Буянова Е.С., Краснобаев Я.А.* Люминесцентные свойства разупорядоченных кислородом вольфраматов со структурой шеелита: II. Термолюминесценция // *Неорган. материалы.* 1998. Т. 34. № 5. С. 616–618.
 23. *Blistanov A.A., Zakutailov K.V., Ivanov M.A., Kyvat E.V., Klassen A.V., Kochurikhin V.V., Yakimova I.O.* Defects in Calcium Tungstate Crystals // *Cryst. Rep.* 2006. V. 51. № 4. P. 661–663.
<https://doi.org/10.1134/S1063774506040201>
 24. *Murk V., Nikl M., Mihokova E., Nitsch K.* A Study of Electron Excitations in CaWO₄ and PbWO₄ Single Crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 249–256.
 25. *Christofilos D., Ves S., Kourouklis G.* Pressure Induced Phase Transitions in Alkaline Earth Tungstates A // *Phys. Status Solidi B.* 1996. V. 198. P. 539–544.