

УДК 535.34

СПЕКТРЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО САМАРИЯ В КРИСТАЛЛАХ LaF_3

© 2015 г. Е. А. Раджабов^{1,2}, В. А. Козловский¹

E-mail: eradzh@igc.irk..ru

Исследованы оптические спектры и электропроводность кристаллов LaF_3 , содержащих ионы Sm^{2+} . Группы линий свечения 560–620, 650–690 и 680–770 нм при температуре 7.9 К обусловлены переходами с уровней 5D_2 , 5D_1 , 5D_0 на уровни 7F_j иона Sm^{2+} . Излучательные переходы с уровня 5D_0 характеризуются временем затухания 8.9 мс и температурным тушением в интервале 70–160 К. Обнаружена линейная зависимость электрической проводимости кристаллов от величины полос поглощения ионов Sm^{2+} , что вызвано наличием анионных вакансий, компенсирующих недостаточный заряд ионов Sm^{2+} . Длинноволновая полоса поглощения при 600 нм, отсутствующая в спектрах возбуждения, обусловлена переходом с $4f\text{Sm}^{2+}$ на $1s$ -уровень анионной вакансии. Полосы поглощения с длиной волны менее 520 нм обусловлены переходами $4f-5d$ в ионах Sm^{2+} .

DOI: 10.7868/S0367676515020210

ВВЕДЕНИЕ

В 60-х годах прошлого века детально исследована спектроскопия ионов Sm^{2+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов [1, 2] и кристаллах щелочных галоидов. Исследования в основном были направлены на понимание схемы уровней энергии и влияния кристаллического поля, а также на флуоресценцию для лазерных приложений. При низких температурах ионы Sm^{2+} обладают эффективным свечением в ближней инфракрасной области (около 700 нм) (переходы $^5D_0-^7F_1$). В кристаллах фторидов Ва и Sr свечение тушится выше 200 К, тогда как в CaF_2 свечение частично сохраняется и при комнатной температуре. Это позволило предложить материал $\text{CaF}_2-\text{Sm}^{2+}$ в качестве “красного” сцинтиллятора для рентгеновского излучения [5].

Несмотря на то что оптические спектры $\text{LaF}_3-\text{Sm}^{3+}$ исследованы подробно [3], спектроскопия двухвалентного самария в LaF_3 остается неисследованной. Слабую зеленоватую окраску некоторых выращенных кристаллов $\text{LaF}_3-\text{SmF}_3$ связывали с преобразованием небольшой доли Sm^{3+} в ионы Sm^{2+} [4]. В то же время $f-f$ -спектры Sm^{2+} в родственных кристаллах LaCl_3 , LaBr_3 и других исследованы достаточно подробно [6]. Поскольку Sm^{2+} замещает ион La^{3+} , необходим зарядовый компенсатор, природа которого неизвестна [6].

Цель настоящего исследования – спектроскопия оптических переходов (поглощения и свече-

ния), связанных с ионами двухвалентного самария, а также установление природы зарядового компенсатора ионов Sm^{2+} в LaF_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы LaF_3 выращивали методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме. Несколько процентов CdF_2 добавляли в сырье для очистки от примеси кислорода. Концентрация примеси SmF_3 в шихте была 0.01, 0.1 и 0.3 мол. %. Были выращены кристаллы, содержащие только Sm^{3+} , а также кристаллы, в которых существенная доля ионов трехвалентного самария преобразована в двухвалентную форму (далее обозначим их как $\text{LaF}_3-\text{Sm}^{3+}$ и $\text{LaF}_3-\text{Sm}^{2+}$, соответственно). Цвет кристаллов $\text{LaF}_3-\text{Sm}^{2+}$ изменялся от светло- до темно-зеленого с ростом концентрации самария, кристаллы $\text{LaF}_3-\text{Sm}^{3+}$ были бесцветными.

Спектры поглощения в области 190–3000 нм измеряли на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950, спектры свечения и спектры в области вакуумного ультрафиолета до 120 нм измеряли на лабораторной установке с использованием монохроматоров ВМР2 (115–300 нм) и МДР2. Источник вакуумного ультрафиолета – разрядная дейтериевая лампа L7292 (Hamamatsu), приемником излучения был ФЭУ142.

Электрическая проводимость измерена на переменном токе на частоте 1 кГц при напряжении 4 В при комнатной температуре. Контакты наносили токопроводящим клеем “Контактол” на серебре. Переменное напряжение подавалось на последовательно соединенные ячейку с кристаллом и нагрузочное сопротивление 1 МОм – входное сопротивление осциллографа Rigol 1202. Наименьшая измеряемая аппаратурой проводи-

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Иркутский государственный университет”.

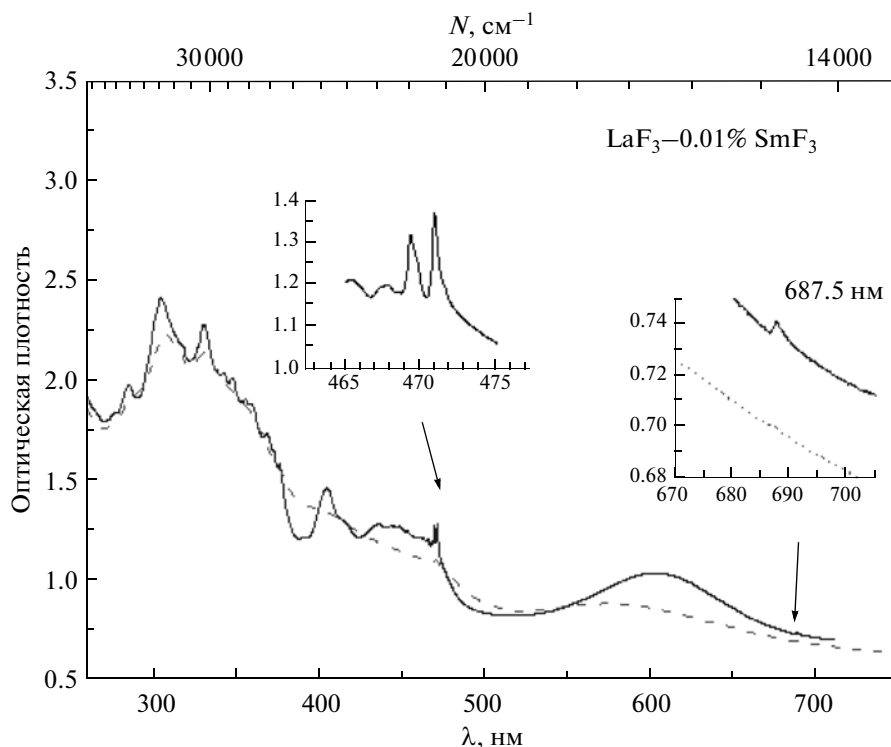


Рис. 1. Спектры поглощения ионов Sm^{2+} в кристаллах $\text{LaF}_3\text{-}0.01\% \text{SmF}_3$ при температурах 7 (сплошная линия) и 295 К (штриховая линия). На врезках показана тонкая структура линий поглощения. В спектрах LaF_3 , содержащих только Sm^{3+} , не наблюдались полосы поглощения в этой области.

мость была около $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что позволяло достаточно точно измерять проводимость LaF_3 на уровне $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и более.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптические спектры

В спектре поглощения $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ наблюдались широкая бесструктурная полоса с максимумом около 600 нм и ряд полос при длинах волн менее 480 нм со слабо выраженной структурой при низких температурах (рис. 1). Наблюдалась двойная линия около 470 нм и линия около 690 нм (см. рис. 1). Все полосы пропорционально увеличивались с ростом концентрации Sm^{2+} . Такой же по форме, но значительно меньший по оптической плотности спектр поглощения появлялся после облучения кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{3+}$ рентгеновским излучением.

В спектрах свечения при возбуждении светом лазера 405 нм при 7.9 К наблюдался ряд узких линий в диапазоне длин волн 500–900 нм, с линией максимальной интенсивности 698.5 нм (рис. 2). Для ионов самария Sm^{2+} весь спектр свечения можно разделить на три группы линий. Расстояния между линиями в группе соответствуют известным расстояниям между уровнями 7F_j иона

Sm^{2+} в других кристаллах [6]. Группы линий можно с уверенностью приписать переходам с уровней 5D_2 , 5D_1 , 5D_0 на уровни 7F_j иона Sm^{2+} (см. рис. 2). Свечение с уровня 5D_0 характеризуется временем затухания 8.9 мс при 7.5 К.

Положение $4f$ -уровней иона Sm^{2+} можно сравнить с системой уровней изоэлектронного иона Eu^{3+} , уровни которого известны во многих кристаллах (рис. 3). Основное состояние 7F_0 , первые возбужденные уровни ${}^7F_1\text{--}{}^7F_6$, возбужденные состояния в видимой области — ${}^5D_0\text{--}{}^5D_4$. Для кристаллов LaCl_3 известны положения уровней иона Eu^{3+} — ${}^5D_0\text{--}{}^5D_3$ [6]. Энергии уровней Sm^{2+} в кристаллах LaF_3 и LaCl_3 близки и примерно на 20% меньше энергий уровней Eu^{3+} в LaCl_3 (см. рис. 3).

Температурная зависимость тушения линий (5D_2 , 5D_1 , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) при постоянной скорости нагрева 10 К/мин имеет как минимум три этапа — 20–30, 50–70 и 115–160 К. Этапы тушения обусловлены взаимодействием уровней между собой и безызлучательным переходом на основное состояние.

В спектрах возбуждения свечения Sm^{2+} при температуре 80 К наблюдаются полосы при 485, 415 и 330 нм. Эффективность возбуждения резко уменьшается при длинах волн больше 500 нм, и

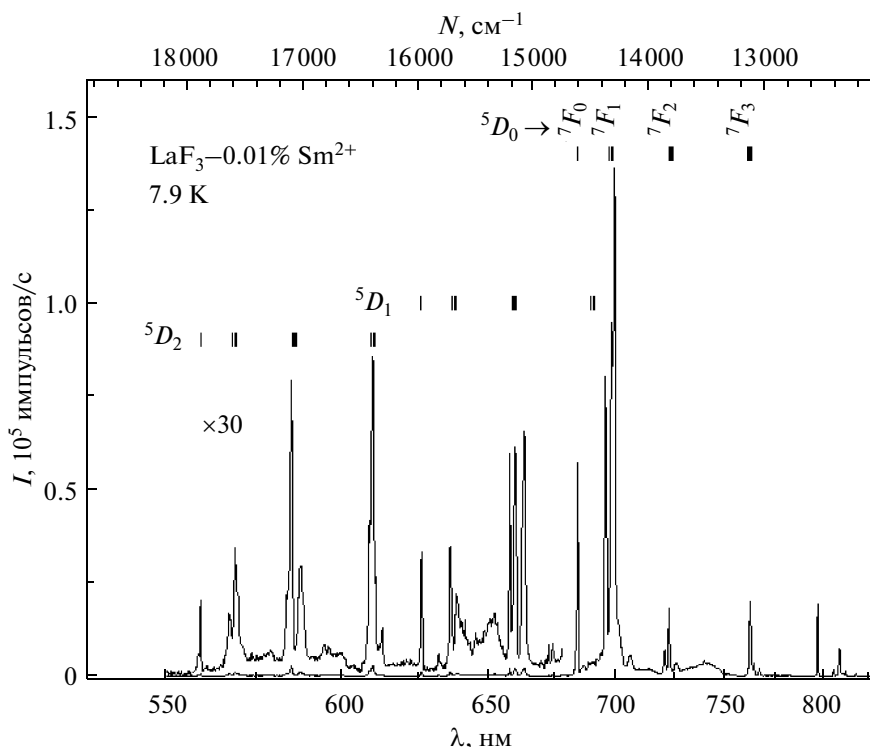


Рис. 2. Спектры свечения ионов Sm^{2+} в кристаллах $\text{LaF}_3-0.01 \text{ SmF}_3$ при температуре 7.9 К. Левая часть спектра увеличена в 30 раз. Над линиями показаны группы переходов ${}^5D_j-{}^7F_j$ с сохранением верхних и нижних символов.

свечение Sm^{2+} не было обнаружено при возбуждении светом лазера 532 нм. Полосы возбуждения и поглощения в области менее 500 нм несомненно относятся к переходам $4f-5d$ в ионах Sm^{2+} .

Электропроводность

Поскольку двухвалентный ион самария имеет заряд меньше заряда лантана, для сохранения электрической нейтральности требуется избыточный положительный заряд. Первоначально предполагалось, что компенсация заряда в кристаллах $\text{LaCl}_3-\text{Sm}^{2+}$ может осуществляться междоузельным положительным ионом или переносом электрона с ближайшего галоида на Sm^{2+} [6]. При исследовании кристаллов LaF_3 с примесью двухвалентных щелочно-земельных металлов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} однозначно установлено, что зарядовыми компенсаторами являются вакансии фтора [8, 9]. Добавление двухвалентных примесей приводит к увеличению ионной проводимости [8], появлению пиков на кривой термостимулированной деполяризации, диэлектрических потерь [8] и расщеплению пиков в спектрах ядерного магнитного резонанса ${}^{19}\text{F}$ [9]. Наблюдаемые явления вызваны миграцией анионных вакансий. С учетом этого можно предположить, что зарядовым компенсатором двухвалентного самария в кристаллах фто-

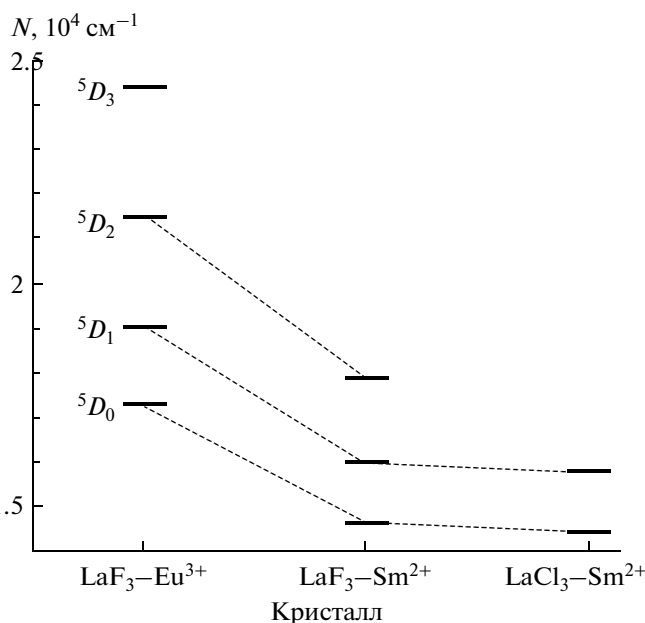


Рис. 3. Диаграмма уровней энергии ионов Eu^{3+} в LaCl_3 [6] и Sm^{2+} в кристаллах LaCl_3 [12], LaF_3 . В ионах Sm^{2+} энергия термов уменьшается на 18–20% по отношению к энергии одноименных термов Eu^{3+} .

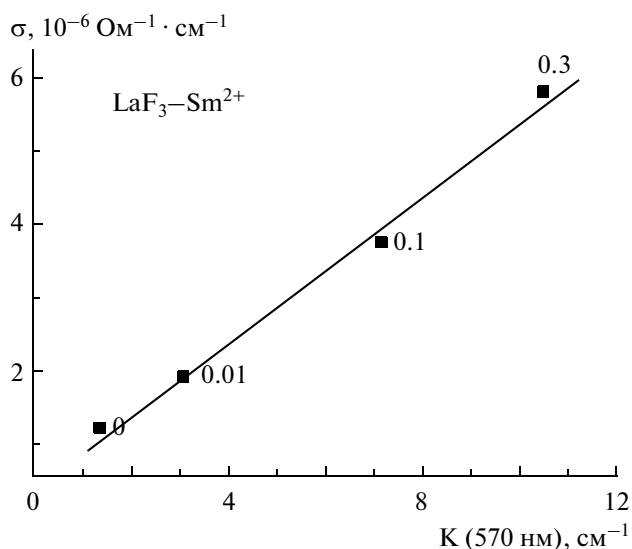


Рис. 4. Зависимость электропроводности кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ от оптической плотности в полосе поглощения при 570 нм для образцов толщиной 3 мм. Рядом с экспериментальными точками указана концентрация примеси SmF_3 , добавленной в шихту.

ристого лантана, вполне вероятно, может быть анионная вакансия.

Особенностью LaF_3 является высокая электрическая проводимость беспримесных кристаллов при комнатной температуре, которая составляет величину около $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [10]. Проводимость фторида лантана на несколько порядков больше проводимости щелочно-земельных фторидов. Многочисленными исследованиями установлено, что проводимость LaF_3 обусловлена миграцией вакансий фторов [8, 9, 10]. При введении двухвалентных ионов Ва, Sr, Са проводимость LaF_3 значительно увеличивается, что вызвано образованием при выращивании кристалла зарядокомпенсирующих анионных вакансий. С увеличением концентрации Ba^{2+} изотермическая проводимость LaF_3 увеличивалась и выходила на насыщение при концентрации бария около 8% [11]. Таким образом, по величине электрической проводимости можно судить о концентрации анионных вакансий. Вследствие сильной контактной поляризации кристаллов LaF_3 [11] электрическую проводимость измеряют на переменном токе.

Проводимость выращенных нами беспримесных кристаллов LaF_3 была $(0.4\text{--}1.2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в зависимости от исходного сырья. Величина проводимости слабо зависела от концентрации ионов Sm^{3+} . С увеличением концентрации двухвалентного самария проводимость кристаллов монотонно увеличивалась. Обнаружена линейная зависимость величины проводимости кристаллов от величины оптического поглощения ионов Sm^{2+} (рис. 4).

Эти факты — весомое доказательство компенсации заряда Sm^{2+} вакансией фтора. Вследствие значительного кулоновского притяжения разноименных зарядов можно полагать, что подавляющая часть положительно заряженных вакансий фтора расположена в непосредственной близости от эффективно отрицательно заряженных ионов Sm^{2+} .

Расчеты

Для оценки влияния уровней соседней анионной вакансии на оптические переходы в Sm^{2+} были проведены неэмпирические расчеты оптических переходов небольшого кластера кристалла LaF_3 . Ненарушенный кластер состоял из центрального фтора и ближайших сфер окружающих ионов — La_4F_8 с зарядом $4+$. Волновые функции La и F взяты из базиса LANL2DZ, волновые функции самария — из базиса SDD, в котором волновые функции f -орбиталей представлены более полно. Расчеты производились с использованием лицензионного пакета квантовохимических программ “Gaussian03” [16] методом функционала плотности (DFT). Оптические переходы рассчитывались методом TDDFT. В кристаллической решетке LaF_3 смешанные слои ионов La и F перемежаются двумя слоями фтора. Начало координат выбрано на ионе фтора, поскольку волновые функции F-центра диффузны, и для правильной их передачи нужно применять несколько слоев ближайшего окружения. Координаты ионов решетки LaF_3 взяты из статьи [17]. Расчет F-центра показал, что в запрещенной зоне появляется локальный уровень, занятый одним электроном. Оптические переходы F-центра находятся в области 2–3.5 эВ (сила осциллятора около 0.2), что довольно близко к экспериментальным значениям 1.9, 2.1, 2.7 эВ [18]. Замена ближайшего к вакансии иона лантана на самарий приводит к оптическому спектру, состоящему из полос около 1400, 1300 нм и максимальной при 900 нм, а также группы полос в диапазоне 480–300 нм. Длинноволновые полосы обусловлены переходами с $4f^6$ состояний самария на уровень анионной вакансии. В коротковолновых полосах вклад переходов $4f^6\text{--}4f^55d^1$ в ионе Sm^{2+} становится существенным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Длинноволновая полоса возбуждения свечения Sm^{2+} наблюдалась нами при 485 нм, что соответствует оценкам [7], по которым длинноволновые переходы $4f^6\text{--}4f^55d^1$ в ионах Sm^{2+} в LaF_3 должны наблюдаться около 490 нм. В связи с этим природа полосы поглощения около 600 нм, величина которой пропорциональна величине других самариевых полос, остается непонятной.

Как известно анионная вакансия создает уровни в запрещенной зоне кристалла, на которые может переходить или захватываться электрон. Подобные переходы с уровня примеси на состояния соседней анионной вакансии наблюдались ранее для центров кислород-вакансия в кристаллах щелочных и щелочно-земельных галоидов [14, 15]. Поскольку и уровень F-центра (анионной вакансии, захватившей электрон), и основной уровень Sm²⁺ находятся глубоко в запрещенной зоне, то ответ на вопрос, какая конфигурация центра будет основной (Sm³⁺ – F-центр или Sm²⁺ – вакансия) нетривиален. Однако те факты, что мы наблюдаем линии свечения Sm²⁺ и увеличенную проводимость, несомненно, доказывают, что основным состоянием является конфигурация Sm²⁺ – вакансия. Тогда ближайшим по энергии возбужденным уровнем будет уровень анионной вакансии.

Рассмотрим возможную схему орбиталей центра Sm²⁺ – вакансия фтора. В основном состоянии центра все шесть внешних электронов располагаются на 4f атомных орбиталях иона Sm²⁺. Это обусловлено тем фактом, что 4f-уровни Sm²⁺ находятся ниже по энергии в запрещенной зоне, чем уровень анионной вакансии. Первая полоса поглощения обусловлена переносом электрона на уровень вакансии, а последующие полосы обусловлены переносом на 5d-состояния иона Sm²⁺. Отсутствие линий свечения Sm²⁺ при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения, очевидно, связано с значительной релаксацией первого возбужденного состояния. Предварительные расчеты квантовых кластеров LaF₃–Sm²⁺ подтверждают качественную схему молекулярных орбиталей центра Sm²⁺ – анионная вакансия.

Наиболее глубоко в запрещенной зоне кристалла LaF₃ находятся основные состояния двухвалентных ионов Sm²⁺ (2.5 эВ от дна зоны проводимости), Eu²⁺ (3.7 эВ) и Yb²⁺ (3.3 эВ) [7], поэтому образование центров двухвалентный ион – анионная вакансия с подобной схемой уровней следует ожидать также для ионов Eu²⁺ и Yb²⁺.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

- низкотемпературные линейчатые спектры свечения кристаллов LaF₃–Sm²⁺ обусловлены группами переходов с уровней ⁵D₂, ⁵D₁, ⁵D₀ на уровни ⁷F_j в ионах Sm²⁺;
- зарядовым компенсаторами ионов Sm²⁺ являются анионные вакансии, находящиеся в ближайшем окружении примесных ионов;

- разрешенные оптические переходы электронов с 4f оболочка ионов самария на 1s-уровень вакансии обуславливают длинноволновую полосу поглощения при 600 нм, а переходы на уровни 5d оболочка самария обуславливают полосы поглощения с длиной волны менее 500 нм.

Авторы выражают благодарность за консультации по измерению и пробные измерения проводимости на постоянном токе кристаллов фтористого лантана доценту кафедры экспериментальной физики Иркутского государственного университета Л.И. Щепиной.

Часть результатов настоящего исследования получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wood D.L., Kaizer W. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 2079.
2. Каплянский А.А., Феофилов П.П. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. С. 493.
3. Carnall W., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 3443.
4. Weller P.F. and Kucza J.A. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. H. 1945.
5. Dixie L., Edgar A., Bartle C. // Nucl. Instrum Methods. A. 2014 V. 753. P. 131.
6. Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York, London, Sydney, Toronto: Intersci. Publ., 1968. 401 p.
7. Dorenbos P. // J. Lumin. 2013. V. 135. P. 93.
8. Roos A., Buws M., Wapenaar K.E.D., Schoonman J. // J. Phys. Chem. Sol. 1985. V. 46. P. 655.
9. Privalov A.F., Vieth H.-M., Murin I. V. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 8237.
10. Sher A., Solomon R., Lee K., Muller M.W. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 593.
11. Roos A., Pol F.C.M. Van de, Kleim R, Shoonman J. // Solid State. Ionics. 1984. V. 13. P. 191.
12. Dieke G.H., Sarup R. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 371.
13. Kumar U.V., Rao D.R., and Venkateswarlu P. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2019.
14. Егранов А.В., Раджабов Е.А. // Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1992. 159 с.
15. Mysovsky A.S., Sushko P.V., Radzhabov E.A., Reichling M., Shluger A.L. // Phys. Rev. B Condens. Matter. 2012. V. 84 064133.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03 (Revision E.1). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
17. Schlyter K. // Arkiv For kemi. 1953. T. 5. № 1. С. 73.
18. Radzhabov E., Nepomnyashikh A.I. // Proc. Int. Conf. Inorganic Scintillators and Their Applications SCINT95, Delft, Netherlands: Delft Univ. Press, 1995. P. 189.