

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 543.42

ПОЛОСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ Eu^{3+} И Yb^{3+}

© 2008 г. Е. А. Раджабов, А. И. Непомнящих, В. Козловский

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

Поступила в редакцию 16.02.2008 г.

Спектры поглощения, свечения, возбуждения кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесью EuF_3 или YbF_3 исследованы в спектральном диапазоне 1–12 эВ. Во всех случаях при энергиях ниже порога поглощения $4f^n-4f^{n-1}5d$ ионов примеси наблюдались интенсивные широкие полосы поглощения (обозначенные как CT_1). Менее интенсивные полосы поглощения (обозначенные как CT_2) с энергиями на 1.5–2 эВ меньше, чем у полос CT_1 , обнаружены в кристаллах CaF_2 , SrF_2 с примесями EuF_3 или YbF_3 . Исследована тонкая структура спектров свечения кристаллов CaF_2 с примесью EuF_3 при возбуждении в полосах СТ. При возбуждении в полосе CT_1 в спектрах свечения наблюдались несколько Eu -центров: C_{4v} , O_h и R -агрегаты. При возбуждении в полосах CT_2 обнаружено свечение только дефектов C_{4v} .

PACS: 78.55.Nx, 78.40.Na

ВВЕДЕНИЕ

Узкие линии в спектрах поглощения и возбуждения в области вакуумного ультрафиолета в кристаллах щелочно-земельных фторидов с примесью ионов редких земель обусловлены переходами $4f^n-4f^{n-1}5d$ [1–3]. Помимо этого широкие бесструктурные полосы, частично перекрывающиеся с низкоэнергетическим краем полосы $4f^n-4f^{n-1}5d$, обнаружены в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ [1], $\text{CaF}_2\text{-Yb}$ [4]. Позднее эти полосы были классифицированы как полосы с переносом заряда [5], когда переходы происходят с уровней валентной зоны, образованной состояниями $2p$ окружающих ионов фтора, на состояния $4f$ примесных редкоземельных ионов. Во многих оксидах с примесью Yb^{3+} обнаружена люминесценция с переносом заряда [6]. Однако в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Yb}$ люминесценция с переносом заряда не обнаружена [2, 3].

Известные данные о полосах с переносом заряда собраны в работе [7]. Сравнение энергий полос $4f^n-4f^{n-1}5d$ с оценочными энергиями полос с переносом заряда [7] позволяет сделать вывод, что только для примесей Eu , Yb в CaF_2 полосы с переносом заряда должны наблюдаться при энергиях меньших, чем полосы $4f^n-4f^{n-1}5d$. Для других редкоземельных ионов полосы с переносом заряда должны перекрываться сильными полосами $4f^n-4f^{n-1}5d$.

Ионы Eu^{3+} имеют внешнюю электронную конфигурацию $4f^6$ и терм основного состояния 7F_0 . Свечение с возбужденных состояний 5D_j конфигурации $4f^6$ приводит к серии узких линий в красной области спектра. Максимальную интенсивность имеют переходы $^5D_0-^7F_1$ с энергией около 2.1 эВ. Присутствие зарядокомпенсирующего иона фтора в щелочно-земельных кристаллах смещает энергии переходов $f-f$. По спектрам свечения и возбуждения установлены центры симметрии C_{4v} , C_{3v} и O_h в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ [8, 9], в которых междоузельный фтор располагается в ближайшей позиции (NN), в следующей позиции (NNN) либо значительно удален от иона европия. Величина смещения линии $^5D_0-^7F_1$ из-за взаимодействия иона европия с соседним фтором максимальна в кристаллах CaF_2 вследствие наименьшего расстояния между ионом европия и междоузельным фтором. Европиевые центры C_{3v} не наблюдались в кристаллах CaF_2 , центры C_{4v} не наблюдались в кристаллах BaF_2 , кубические центры O_h наблюдались во всех кристаллах.

Целью работы является исследование переходов с переносом заряда в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесью ионов редких земель.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы выращены в вакууме в графитовом тигле методом Стокбаргера. Графитовый тигель состоял из трех цилиндрических полостей диаметром 10 мм и длиной 80 мм, так что три кри-

¹ Доклад на XIII Феофиловском симпозиуме “Спектроскопия кристаллов, активированных редкоземельными ионами и ионами переходных металлов” (Иркутск, июль 2007).

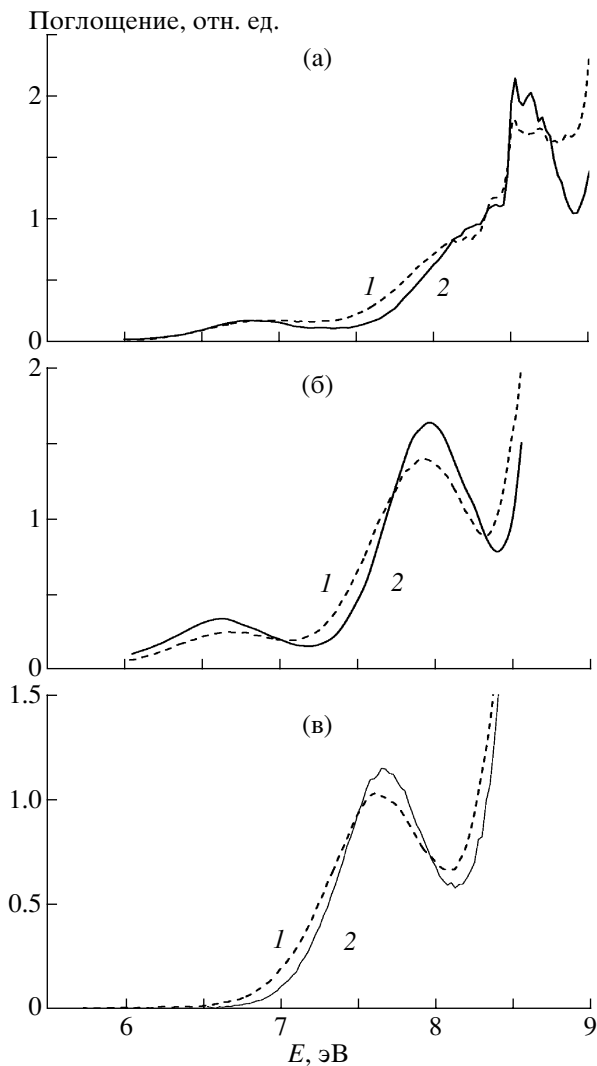


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов CaF_2 (а), SrF_2 (б) и BaF_2 (в) с примесью 0.1 мол. % EuF_3 ; $T = 295$ (1), 80 К (2).

сталла 10×50 мм с разной концентрацией примеси выращивались одновременно. Первоначально выращивались относительно большие кристаллы с добавлением CdF_2 для удаления кислорода. Далее часть выращенного кристалла использовалась для выращивания кристаллов с примесями. Концентрация примеси варьировалась от 0.001 мол. % до нескольких молярных процентов.

Спектры в диапазоне 4–12 эВ измерены с использованием вакуумного монохроматора ВМР2. Водородная разрядная лампа с окном из фтористого магния (прозрачного до 10.9 эВ) использовалась как источник вакуумного ультрафиолета.

Спектры свечения измерены с помощью дифракционного монохроматора МДР2 при 78 К. Предельное разрешение монохроматора было 0.4 нм, что достаточно для сильно расщепленных

линий в кристаллах CaF_2 . Некоторые спектры свечения были измерены также при 10 К. Однако из-за невысокого спектрального разрешения спектры свечения оказались одинаковыми. Для простоты будем использовать обозначение переходов $4f-5d$ вместо более полного обозначения $4f^n-4f^{n-1}5d$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поглощение

Полосы поглощения $4f-5d$ наблюдались в $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ при энергиях выше 8.4 эВ [1]. Низкоэнергетическая полоса переходов $4f-5d$ немного смещается в сторону высоких энергий в ряду $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$. Этот результат находится в соответствии с уменьшением величины кристаллического поля в этом ряду.

Во всех трех кристаллах наблюдались широкие полосы, примыкающие к краю поглощения $4f-5d$ (рис. 1). Полосы увеличиваются пропорционально концентрации примеси. Впервые широкие полосы наблюдались в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, $\text{CaF}_2\text{-Yb}$ [1]. Позднее полосы в CaF_2 интерпретированы как полосы переноса заряда [5]. Максимум полосы смещается в низкоэнергетическую сторону в ряду $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$, что находится в соответствии с уменьшением величины запрещенной зоны. Обозначим эти полосы как CT_1 .

В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, $\text{SrF}_2\text{-Eu}$ обнаружена также слабая полоса поглощения с максимумом в области 6–7 эВ (рис. 1). В кристаллах BaF_2 такой полосы поглощения не обнаружено. Подобно полосам CT_1 эта полоса поглощения увеличивается с ростом концентрации европия. Мы обозначили эту полосу как CT_2 . Позднее покажем, что она также является полосой с переносом заряда. При 80 К полосы с переносом заряда проявляются более отчетливо, полосы CT_1 смещаются в высокоэнергетическую сторону, полосы CT_2 остаются на месте (рис. 1).

Спектры поглощения кристаллов с примесью YbF_3 похожи на спектры кристаллов с примесью EuF_3 (рис. 2). Линии переходов $4f-5d$ слегка смещаются в сторону высоких энергий в ряду от CaF_2 до BaF_2 . Широкая полоса CT_1 смещается в сторону низких энергий в этом ряду. Слабая полоса поглощения CT_2 также наблюдается, хотя ее относительная величина меньше, чем в случае с примесью EuF_3 (сравни рис. 1 и 2). Положения полос слабо смещаются при понижении температуры до 80 К.

Энергии всех наблюдаемых полос собраны в таблице.

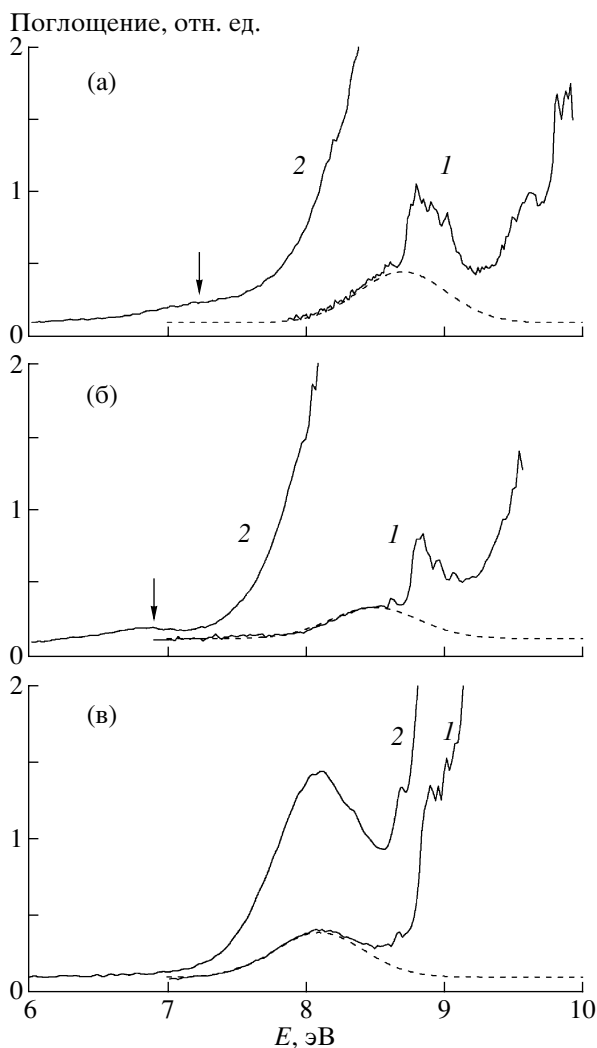


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов CaF_2 (а), SrF_2 (б) и BaF_2 (в) с примесью 0.1 мол. % YbF_3 при комнатной температуре, штриховой линией показана расчетная гауссова кривая для полосы ST_1 . Примесь YbF_3 (в мол. %): (а) 1 – 0.03, 2 – 0.1; (б) 1 – 0.014, 2 – 0.15; (в) – 1 – 0.02, 2 – 0.1.

Свечение, возбуждение

При релаксации из состояния переноса заряда электрон переходит с редкоземельного иона на состояние окружающих ионов фтора, находящиеся в верхней части валентной зоны. При этом ион редкой земли оказывается в одном из возбужденных состояний f . Поэтому линии $f-f$ редкоземельного иона также наблюдаются при возбуждении в полосу переноса заряда [2, 3]. Отсутствие свечения $5d-4f$ при возбуждении в широкую полосу поглощения (возбуждения) является одним из критериев для идентификации полосы с переносом заряда.

Спектры возбуждения красной люминесценции $\text{Eu } f-f$ в области переходов с переносом заряда

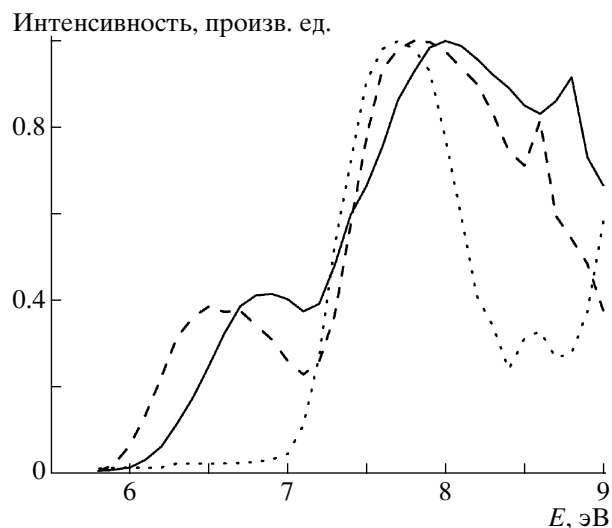


Рис. 3. Спектры возбуждения кристаллов CaF_2 (сплошная кривая), SrF_2 (штриховая кривая) и BaF_2 (пунктир) с примесью 0.1 мол. % EuF_3 . Свечение Eu^{3+} регистрировалось в широкой области (2.1 ± 0.03) эВ при температуре 78 К.

состоят из двух полос в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и из одной полосы в кристаллах BaF_2 . Спектры возбуждения подобны спектрам поглощения. Спектры возбуждения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, $\text{SrF}_2\text{-Eu}$ кроме полосы ST_1 содержат также полосу ST_2 меньшей интенсивности (рис. 3). Спектры возбуждения кристаллов $\text{BaF}_2\text{-Eu}$ содержат только одну полосу ST_1 (рис. 3).

Для того чтобы установить симметрию Eu -центров, излучающих при возбуждении в полосы с переносом заряда, были измерены спектры свечения с разрешением, достаточным для разделения индивидуальных линий. Наиболее интенсивными линиями являются линии перехода $^5D_0-^7F_1$. Поэтому они были выбраны для выявления симметрии центров. Спектры свечения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{3+}$ значительно отличаются при возбуждении в полосу ST_1 или в ST_2 (рис. 4). Линии 16832 , 17981 см^{-1} принадлежат центрам C_{4v} , линия 16937 см^{-1} принадлежит центрам O_h , линия 16878 см^{-1} принадлежит так называемым R -агрегатным центрам [8]. При возбуждении кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ в полосу ST_2 наблюдались линии свечения центров C_{4v} , тогда как при возбуждении в полосу ST_1 наблюдались линии как C_{4v} , так и O_h - и R -центров.

Люминесценция с переносом заряда весьма эффективна в кристаллах оксидов с примесью YbF_3 , но не наблюдалась в $\text{CaF}_2\text{-Yb}$ [3]. Мы также не смогли обнаружить люминесценцию с перено-

Энергии (в эВ) широких полос поглощения в кристаллах щелочно-земельных фторидов с примесью EuF_3 , YbF_3 при 80 К (оценочные энергии полос с переносом заряда E_{est} взяты из [7])

Кристалл	$E(\text{Eu}^{3+})$	$E(\text{Yb}^{3+})$	$E_{\text{est}}(\text{Eu}^{3+})$	$E_{\text{est}}(\text{Yb}^{3+})$
CaF_2	8.35	8.7	8.2	8.7
	6.85	7.2		
SrF_2	7.95	8.50	7.6	8.2
	6.65	6.9		
BaF_2	7.70	8.14	7.4	7.9

сом заряда в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Yb}$, $\text{SrF}_2\text{-Yb}$, $\text{BaF}_2\text{-Yb}$ при возбуждении в полосах CT_1 и CT_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе мы распространили исследование переходов Yb^{3+} и Eu^{3+} с переносом заряда на кристаллы SrF_2 , BaF_2 , а также обнаружили еще одну полосу в CaF_2 , которую можно приписать этим переходам. Полосы переноса заряда в кристаллах SrF_2 и BaF_2 лучше отделяются от края поглощения $4f\text{-}5d$, чем в CaF_2 (сравни рис. 1 и 2). Такое разделение вызвано тем, что в ряду $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$ полосы CT_1 переноса заряда смещаются в сторону низких энергий, и одновременно край поглощения $4f\text{-}5d$ немного смещается в высокоэнергетическую сторону. Эксперименталь-

ные значения энергий полос переноса заряда находятся в соответствии со значениями, рассчитанными полуэмпирически [7]. Расчет базируется на экспериментальных энергиях переноса заряда в $\text{CaF}_2\text{-Yb}$, $\text{CaF}_2\text{-Eu}$. Расчетные энергии полос в кристаллах SrF_2 и BaF_2 на 0.2–0.3 эВ меньше, чем наши экспериментальные энергии (таблица).

Другая полоса поглощения CT_2 меньшей интенсивности обнаружена нами в кристаллах CaF_2 и SrF_2 с примесью EuF_3 или YbF_3 (рис. 1, 2). Полоса CT_2 также видна и в спектрах возбуждения красного свечения $\text{Eu}^{3+} f\text{-}f$ (рис. 3). Полоса CT_1 в спектрах кристаллов SrF_2 и BaF_2 несомненно обусловлена так же, как и в кристаллах CaF_2 , переходами с переносом заряда. Полоса CT_2 , вероятно, также относится к полосам с переносом заряда. Энергия полос CT_2 на 1.5–2 эВ меньше, чем энергия полос CT_1 . Можно предположить, что в центрах CT_2 переходы происходят с междоузельного зарядокомпенсирующего фтора на ион редкой земли, в то время как переходы в центрах CT_1 обусловлены переносом электрона с окружающих узельных ионов фтора на ион редкой земли. Интенсивность таких переходов для ближайшего расположения пары $\text{Re}^{3+}\text{-F}_i^-$ должна быть в несколько раз меньше, так как на один междоузельный ион фтора приходится 8 узельных ионов фтора. При нахождении фтора в следующем междоузлии (NNN) интенсивность таких переходов становится многократно меньше. В кристаллах BaF_2 , как известно, наблюдаются только NNN-пары $\text{Re}^{3+}\text{-F}_i^-$ и в соответствии с этим нет полос CT_2 в спектрах поглощения (рис. 1, 2) или возбуждения (рис. 3). Если наше предположение верно, то спектры свечения должны различаться при возбуждении в полосы CT_1 или в CT_2 .

Значительные различия действительно обнаружены в спектрах красного свечения Eu^{3+} при возбуждении в полосу CT_1 или в полосу CT_2 (рис. 4). В кристаллах CaF_2 при возбуждении в CT_2 наблюдалось свечение только центров C_{4v} , тогда как при возбуждении в полосу CT_1 наблюдалось свечение C_{4v} -, O_h - и агрегатных R -центров. Таким образом, совокупность экспериментальных результатов позволяет достаточно уверенно полагать, что полосы поглощения и возбуждения CT_2 обусловлены переходами в близких (NN) парах $\text{Re}^{3+}\text{-F}_i^-$.

Люминесценция с переносом заряда известна для многих оксидных кристаллов с примесью Yb [6, 11]. Однако эта люминесценция не обнаружена в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Yb}$ и очень слаба в кристаллах LiYF_4 [2]. Мы также не смогли обнаружить

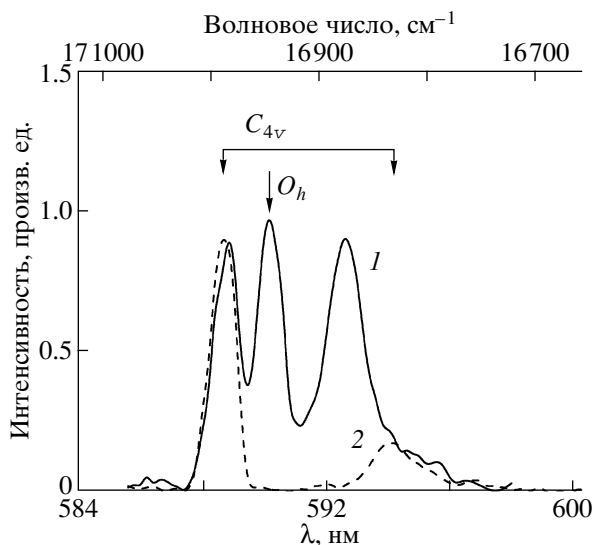


Рис. 4. Спектры свечения кристаллов CaF_2 с примесью 0.1 мол. % EuF_3 в области переходов ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ при 78 К. Кристаллы возбуждались светом в области полос CT_1 и CT_2 , энергия фона 7.7 (1), 6.6 эВ (2). Спектральная ширина щели монохроматора 0.4 нм. Положения линий C_{4v} , O_h взяты из [8].

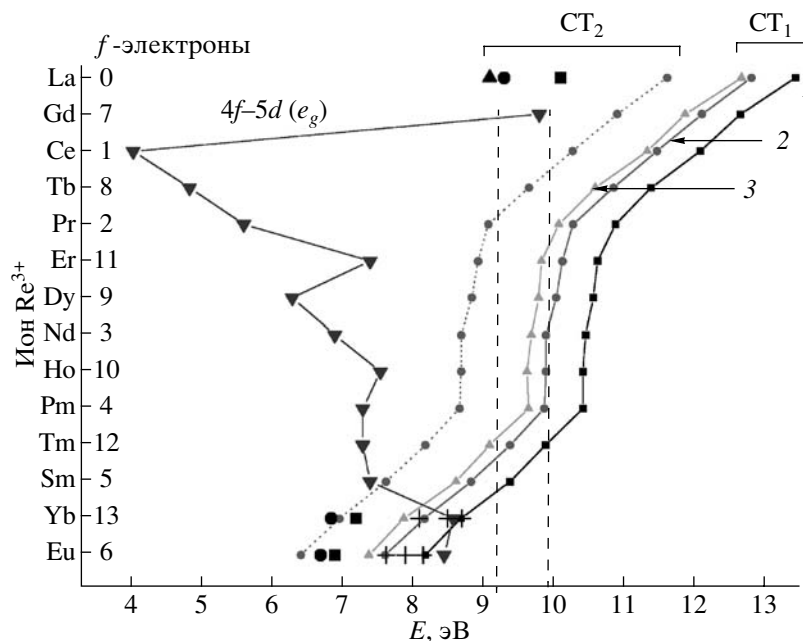


Рис. 5. Энергии полос CT_1 , CT_2 и $4f-5d(e_g)$ трехвалентных редкоземельных ионов в кристаллах CaF_2 (1), SrF_2 (2) и BaF_2 (3). Оценочные энергии полос CT_1 взяты из работы [7]. Энергии для La^{3+} полос CT_2 взяты из работы [10]. Энергии CT_2 грубо оценены как энергии CT_1 минус 1.2 эВ. Вертикальные пунктирные линии – края экситонного поглощения BaF_2-CaF_2 .

люминесценцию с переносом заряда в CaF_2-Yb , SrF_2-Yb , BaF_2-Yb при возбуждении в полосах CT_1 или CT_2 при температуре 10 К. По всей видимости, “мягкая” анионная подрешетка этих кристаллов способствует сильной релаксации центра в возбужденном состоянии и тушению люминесценции с переносом заряда.

Для оценки возможности наблюдения изолированных полос с переносом заряда мы нанесли на один график энергии полос с переносом заряда (рассчитанных в [7]) в зависимости от энергий переходов $4f-5d$ редкоземельных ионов Re^{3+} (рис. 5). Данные упорядочены по возрастанию энергий полос с переносом заряда CT_1 . Из результатов, представленных на этом графике, видно, что только для ионов Eu и Yb энергии полос переноса заряда меньше, чем энергии первых переходов $4f-5d$, и только для этих ионов полосы с переносом заряда спектрально разделены с областью переходов $4f-5d$. Для ионов Sm, Tm полосы с переносом заряда CT_1 попадают в область переходов $4f-5d$, для остальных редкоземельных ионов полосы с переносом заряда уходят в область экситонного и межзонного поглощений (рис. 5). Полосы CT_2 для ряда редкоземельных ионов попадают в область поглощения $4f-5d$. Мы безуспешно пытались обнаружить полосы CT_2 в области между расщепленными полосами $4f-5d$ по свечению только C_{4v} -центров Eu^{3+} . По всей видимости, да-

же в промежутке между расщепленными кристаллическим полем полосами $4f-5d$ поглощение $4f-5d$ превалирует над поглощением CT_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интенсивные полосы поглощения (и возбуждения) в SrF_2 , BaF_2 с примесью EuF_3 или YbF_3 , расположенные ниже края поглощения $4f-5d$, принадлежат переходам с переносом заряда CT_1 , когда электрон переносится с окружающих ионов фтора на центральный ион редкой земли.

Менее интенсивные полосы поглощения (и возбуждения) в кристаллах CaF_2 , SrF_2 с примесью EuF_3 или YbF_3 в области 6–7.5 эВ принадлежат переходам с переносом заряда CT_2 другого типа, когда электрон переносится с зарядокомпенсирующего междоузельного иона фтора, находящегося в ближайшей NN-позиции, на ион редкой земли.

Авторы благодарят В.Ф. Ивашечкина за руководство выращиванием кристаллов, исследованных в этой работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 07-02-01057).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szczurek T., Schlesinger M.* // Rare Earth Spectroscopy. Proc. Int. Symp. on Rare Earth Spectroscopy. Wrocław, Poland. 1984 / Ed. by Jezowska-Trzebiatowska B. Leg-

- endziewicz J., Strek W. Singapore: World Scientific, 1985. P. 309–330.
2. *van Pieterse L., Reid M.F., Wegh R.T., Sovarna S., Meijerink A.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 045113.
 3. *van Pieterse L., Reid M.F., Burdick G.W., Meijerink A.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 045114.
 4. *Schlesinger M., Szczurek T., Wade M.K., Drake G.W.F.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 6388.
 5. *Blasse G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. P. 99.
 6. *van Pieterse L., Heeroma M., de Heer E., Meijerink A.* // J. Luminesc. 2000. V. 91. P. 177.
 7. *Dorenbos P.* // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 13. P. 8417.
 8. *Wells J.R., Reeves R.J.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 035102.
 9. *Jouart J.P., Bissieux C., Mary G., Egee M.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 1539.
 10. *Radzhabov E., Kirm M., Nepomnyashchikh A.I.* // Phys. Stat. Sol. A. 2007. V. 204. P. 670.
 11. *Guerassimova N., Dujardin C., Garnier N., Pedrini C., Petrosyan A.G., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Ovanesyan K.L., Shirinyan G.O., Chipaux R., Cribier M., Mallet J., Meyer J.P.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2002. V. 486. P. 278.