

УДК 535.34

ДВУХВАЛЕНТНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ В КРИСТАЛЛАХ LaF_3

© 2017 г. Е. А. Раджабов^{1,2*}, А. В. Самборский²

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

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

E-mail: eradz@igc.irk.ru

Исследованы оптические спектры и электропроводность кристаллов LaF_3 с примесью 0.01, 0.1, 0.3 мол.% YbF_3 , в которых Yb частично или полностью перешел в двухвалентное состояние. Длинно-волновая полоса поглощения при 370 нм обусловлена переходами электрона с состояния $4f^{14}$ на уровень зарядокомпенсирующей вакансии. Остальные полосы 300–190 нм обусловлены переходами $4f^{14} - 5d^1 4f^{13}$ в Yb^{2+} . Объёмная электропроводность и пики диэлектрических потерь кристаллов $\text{LaF}_3 - \text{Yb}^{2+}$ обусловлены диполями Yb^{2+} -анионная вакансия. Величина энергии активации переориентации Yb диполей равна 0.58 эВ. Проводится сравнение оптических и диэлектрических свойств Yb^{2+} центров и центров Sm^{2+} , Eu^{2+} в кристаллах LaF_3 , исследованных ранее.

DOI: 10.7868/S0367676517090034

ВВЕДЕНИЕ

В 80-х годах прошлого века в кристаллах фторида лантана детально исследованы оптические спектры трехвалентных редких земель RE^{3+} [1]. Интерконфигурационные $f-d$ - и интраконфигурационные $f-f$ -спектры двухвалентных редкоземельных ионов подробно изучены в кристаллах щелочно-земельных фторидов (см. обзоры [2, 3]). В то же время спектроскопия двухвалентных редкоземельных ионов в LaF_3 остаётся малоисследованной. По виду спектров поглощения, наведенных рентгеновским излучением, установлено, что ионы Nd, Sm, Tm, Yb частично переходят в двухвалентное состояние [4]. Однако концентрация радиационных центров невелика, что препятствует изучению диэлектрических свойств радиационно восстановленных кристаллов. В настоящей работе изучены спектры кристаллов фторида лантана с примесями Yb^{2+} (а также Sm^{2+} [5], Eu^{2+} [6]), в которых указанные двухвалентные ионы получены подбором условий выращивания в концентрации достаточной как для оптических, так и для диэлектрических измерений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы LaF_3 выращивались методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме. Несколько процентов CdF_2 добавлялось в сырьё для очистки от примеси кислорода. Концентрация примеси REF_3 (RE редкоземельный элемент) в шихте в каждой загрузке была 0.01, 0.1 и 0.3 мол.%. Были

выращены кристаллы, содержащие только RE^{3+} , а также кристаллы, в которых некоторая доля ионов трехвалентных Sm, Yb преобразована в двухвалентную форму. Ионы Eu входили только в двухвалентной форме. Вследствие наличия полос поглощения в видимой области кристаллы LaF_3 , содержащие двухвалентные редкоземельные ионы, были окрашенными: $\text{LaF}_3 - \text{Sm}^{2+}$ — зеленоватые, $\text{LaF}_3 - \text{Eu}^{2+}$ и $\text{LaF}_3 - \text{Yb}^{2+}$ — желтоватые. По предварительным данным, добавление избыточного количества CdF_2 способствует восстановлению изначально трехвалентных редких земель. Были выращены кристаллы, в которых итербий находится в трехвалентном виде, и кристаллы с частичным или полным преобразованием Yb в двухвалентную форму. Будем называть эти серии кристаллов как $\text{LaF}_3 - \text{YbF}_3 (\text{Yb}^{3+})$, $\text{LaF}_3 - \text{YbF}_3 (\text{Yb}^{2+} / \text{Yb}^{3+})$ и $\text{LaF}_3 - \text{YbF}_3 (\text{Yb}^{2+})$ соответственно.

Спектры поглощения в области 190–3000 нм измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950, спектры свечения и спектры в области вакуумного ультрафиолета измерялись на лабораторной установке с использованием монохроматоров ВМР2 (115–300 нм) и МДР2. Источником вакуумного ультрафиолета являлась разрядная дейтериевая лампа L7292 (Hamamatsu), приемником излучения был ФЭУ142. Спектры в области 200–850 нм измерены с использованием фотомодуля Hamamatsu H6780–04.

Серебряная краска (контактол “Кеттлер”) использовалась для нанесения электродов. Диаметр электродов был около 5 мм при толщине образца около 2 мм. Электрическая проводимость

измерялась на переменном токе измерителем иммитанса E7–20 (МНИПИ) в частотном диапазоне 25 Гц – 1 МГц при температурах 77–400 К. Единицей измерения проводимости является сименс (См), который равен Ом⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптические спектры

Кристаллы, содержащие Yb³⁺, характеризуются отсутствием полос поглощения в видимой области спектра [7] и слабыми полосами около 970 нм, обусловленными переходами ²F_{7/2}–²F_{5/2} [8]. В кристаллах с полным преобразованием Yb в двухвалентную форму полосы около 970 нм отсутствуют и наблюдаются полосы в ультрафиолетовой области спектра 450–200 нм (рис. 1). Ультрафиолетовые полосы в кристаллах LaF₃-YbF₃(Yb²⁺) (а также в LaF₃-YbF₃(Yb²⁺/Yb³⁺) одной загрузки) растут с увеличением концентрации примеси YbF₃ (см. рис. 1). При низкой температуре спектры поглощения LaF₃-Yb²⁺ становятся более детальными с полосами 377, 301, 254.7, 221.5 и 201 нм (рис. 2). Отмечается, что с понижением температуры полосы Yb²⁺ смещаются в коротковолновую сторону, за исключением полосы около 370 нм, которая смещается в длинноволновую сторону. Облучение кристаллов LaF₃-Yb³⁺ рентгеновским излучением восстанавливает небольшую долю иттербия до Yb²⁺, что следует из совпадения спектров поглощения (см. рис. 2).

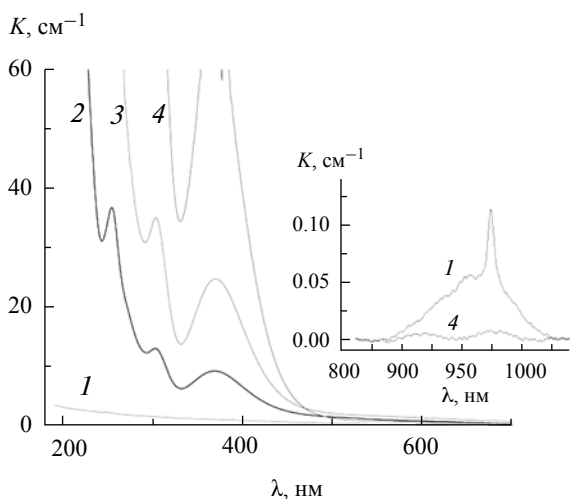


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов LaF₃ с различным содержанием YbF₃ (1–0.3% YbF₃, 2–0.01% YbF₃, 3–0.1% YbF₃, 4–0.3% YbF₃) при комнатной температуре. В кристалле (1) Yb присутствует в трехвалентном виде, в остальных кристаллах Yb присутствует в двухвалентном виде. На врезке показаны спектры поглощения кристаллов в области переходов ²F_{7/2}–²F_{5/2} трехвалентного иттербия.

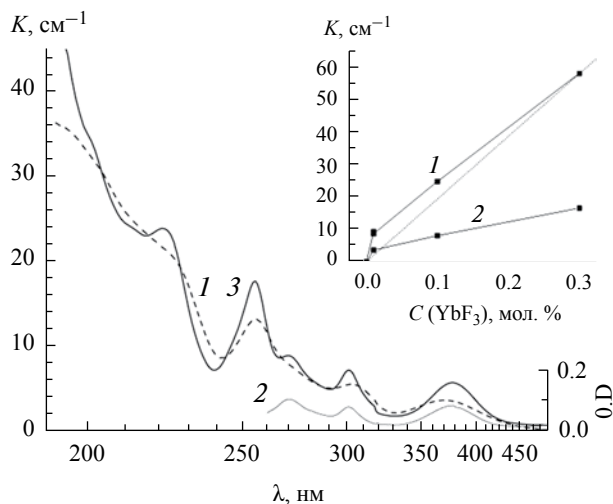


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов LaF₃-YbF₃(Yb²⁺/Yb³⁺). В кристаллах (1–0.01% YbF₃, T = 295 К, 3–0.01% YbF₃, T = 7.4 К) иттербий частично восстановился до двухвалентного состояния при выращивании. В кристаллах (2–0.3% YbF₃, T = 7.5 К) ионы Yb²⁺ образованы рентгеновским облучением при комнатной температуре. На врезке показана концентрационная зависимость полосы оптического поглощения при 370 нм кристаллов LaF₃ с полным (1) и частичным (2) восстановлением иттербия до двухвалентного состояния. Штриховая линия показывает корректированную концентрационную зависимость.

Концентрационная зависимость коэффициента поглощения в максимуме длинноволновой полосы имеет линейный характер (см. рис. 2, врезка). В кристаллах с неполным восстановлением трехвалентного иттербия наблюдается подобная концентрационная зависимость (см. рис. 2, врезка). Обе прямые не сходятся к началу координат. По всей видимости, происходит частичное перемешивание исходного сырья в трехствольном тигле при вакуумировании. Полагая, что наибольшая концентрация 0.3 мол.% YbF₃ мало изменяется при выращивании кристалла, получаем соотношение для оценки концентрации двухвалентного иттербия в LaF₃ по длинноволновой полосе поглощения при 370 нм в виде C (мол.%) = $k_{360\text{нм}}$ (см⁻¹) / 193 (см⁻¹ · мол.%⁻¹).

Можно переписать это соотношение в виде N (см⁻³) = k (см⁻¹) / σ (см²), где N – концентрация на кубический сантиметр, а σ – поперечное сечение полосы поглощения.

Тогда в LaF₃-Yb²⁺ для полосы 370 нм коэффициент σ будет равен $6.3 \cdot 10^{-18}$ см², а для следующей полосы поглощения при 304 нм σ будет равно $9.4 \cdot 10^{-18}$ см². Соотношение для оценки концентрации будет равно:

$$N \text{ (см}^{-3}\text{)} = k_{370\text{нм}} \text{ (см}^{-1}\text{)} / 6.3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2.$$

В статье [9] сечение поглощения σ для CaF₂-Yb²⁺ в полосе 365 нм установлено равным $7.4 \cdot 10^{-18}$ см².

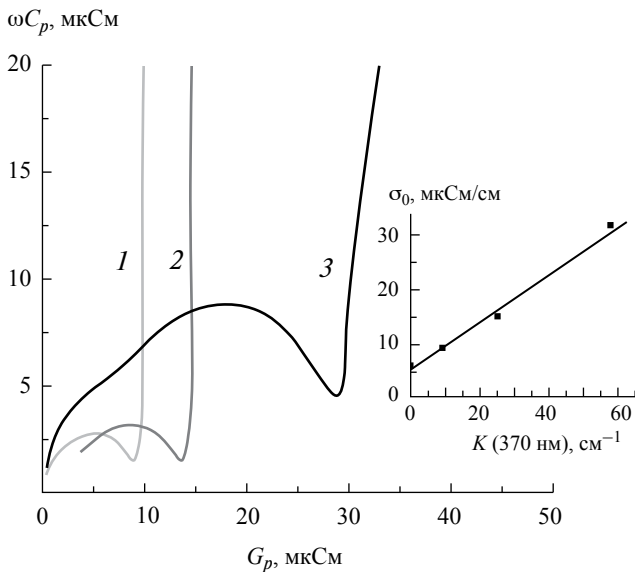


Рис. 3. Спектры комплексной проводимости кристаллов LaF₃-YbF₃ (Yb²⁺) при комнатной температуре (1 – 0.01 мол.% Yb²⁺, 2 – 0.1 мол.% Yb²⁺, 3 – 0.3 мол.% Yb²⁺). Точка пересечения с осью x дает значение активной проводимости кристалла [9,10]. На врезке представлена зависимость удельной активной проводимости σ_0 от коэффициента поглощения K длинноволновой полосы 370 нм Yb²⁺-центров.

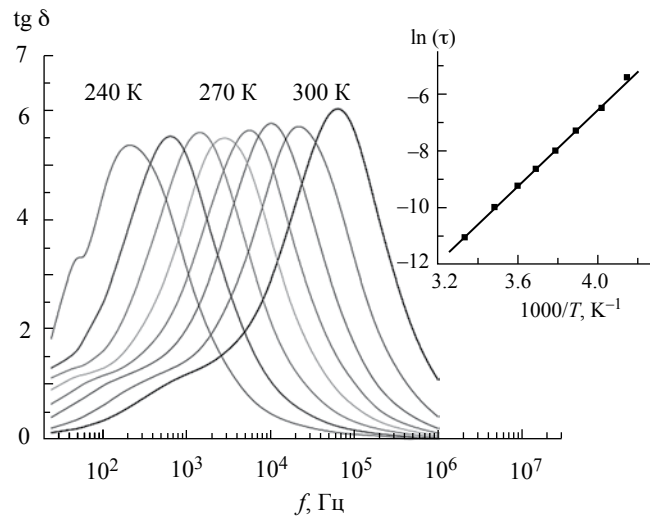


Рис. 4. Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ кристаллов LaF₃-0.3%YbF₃ (Yb²⁺) при разных температурах. На врезке представлена зависимость натурального логарифма времени переориентации диполей от обратной температуры (график Аррениуса), позволяющая определить энергию вращения диполей ($E = 0.58 \pm 0.01$ эВ).

Следует заметить, что полоса 365 нм в CaF₂ обусловлена переходами $4f^{14}-4f^{13}5d^1$ в Yb²⁺ и по типу переходов в LaF₃-Yb²⁺ ей соответствует полоса 304 нм (при комнатной температуре), величина которой несколько больше величины длинноволновой полосы 370 нм (см. рис. 1, 2), а $\sigma = 9.4 \cdot 10^{-18}$ см². Таким образом, сечения поглощения для первой полосы $4f^{14}-4f^{13}5d^1$ Yb²⁺ в CaF₂[9] и LaF₃ близки по величине.

Электропроводность

Комплексная проводимость LaF₃-Yb²⁺ (рис. 3) описывается эквивалентной цепью составленной из частотно-зависимой емкости (C_p) и частотно-независимого активного сопротивления (R), соединенных параллельно [10]. Подобная зависимость комплексной проводимости ранее измерена нами в LaF₃-Sm²⁺[5] и LaF₃-Eu²⁺[6], а также в LaF₃-Ba²⁺ [11]. На низкой частоте проводимость стремится к нулю. Пересечение (для идеальной цепи) кривой комплексной проводимости с осью x на высоких частотах дает правильное значение объёмной активной проводимости (далее просто проводимости) кристалла [11, 12]. Величина проводимости LaF₃ растет с увеличением концентрации Yb²⁺ (см. рис. 3). Более того, наблюдается линейная зависимость между проводимостью и оптическим поглощением Yb²⁺ в LaF₃

(см. врезка на рис. 3) так же, как и для Sm²⁺ [5] и Eu²⁺ [6]. Этот результат указывает на прямую взаимосвязь диполей и Yb²⁺ центров.

Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (рис. 4) имеет вид кривой с максимумом около 10⁵ Гц при комнатной температуре. Пик на кривой обусловлен переориентацией диполей. Наблюдается также в несколько раз меньший слабо выраженный пик около 10³ Гц (см. рис. 4). С понижением температуры оба пика смещаются в низкочастотную область. Энергия активации вращения диполей равна 0.58 эВ (см. врезку на рис. 4). Вполне логично связать эту энергию с энергией перескока анионной вакансии возле Yb²⁺.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемый рост электрической проводимости на переменном токе в кристаллах LaF₃-Yb²⁺ с увеличением концентрации Yb²⁺ свидетельствует о том, что зарядокомпенсирующим дефектом для Yb²⁺ является анионная вакансия. Наблюдение пика диэлектрических потерь и уменьшение частоты максимума пика с уменьшением температуры (см. рис. 4) с энергией активации, близкой к энергии миграции анионной вакансии, указывают на то, что переориентация диполей Yb²⁺-анионная вакансия происходит путем

перескоков вакансии. В спектрах диэлектрических потерь LaF_3 для ионов Sm^{2+} , Eu^{2+} также наблюдались пики, связанные с переориентацией анионной вакансии около примесного иона [5, 6]. Энергии переориентации для диполей RE^{2+} в LaF_3 равны 0.48, 0.51, 0.58 эВ для Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} соответственно. Кристаллические радиусы двухвалентных ионов уменьшаются с увеличением атомного номера в ряду Sm , Eu , Yb [13]. Причина уменьшения энергии переориентации, по-видимому, кроется в том, что с уменьшением радиуса примесного иона решетка вокруг него становится более компактной, что затрудняет перескок вакансии.

Энергия бесфононного перехода $4f^{14}-4f^{13}5d^1$ для Yb^{2+} в LaF_3 , согласно полуэмпирической модели Доренбоса, равна 3.8 эВ (326 нм) [14]. Положение бесфононных переходов для полосы поглощения при 370 нм можно оценить по длинноволновому краю как 450 нм, а для полосы поглощения при 304 нм соответствующая длина волны равна 320 нм (см. рис. 1, 2). Точность оценок энергий переходов по модели Доренбоса составляет 0.1–0.2 эВ [15], поэтому можно с уверенностью заключить, что полоса при 304 нм в $\text{LaF}_3-\text{Yb}^{2+}$ обусловлена переходами $4f^{14}-4f^{13}5d^1$, тогда как длинноволновая полоса при 370 нм имеет другую природу.

Опираясь на результаты предыдущих работ можно заключить, что в спектрах поглощения кристаллов LaF_3 с примесями Sm^{2+} , Eu^{2+} или Yb^{2+} наблюдались две группы полос. Длинноволновые полосы при 550–650 нм (Sm^{2+}), 330–400 нм (Eu^{2+} и Yb^{2+}) обусловлены переходами с $4f^n$ основного состояния примесного иона на уровни зарядокомпенсирующей анионной вакансии. Коротковолновые полосы поглощения вызваны переходами $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ в примесных ионах.

Смещение длинноволновой полосы поглощения при охлаждении кристаллов в сторону низких энергий наблюдалось нами не только в $\text{LaF}_3-\text{Yb}^{2+}$ (см. рис. 1), но и в кристаллах $\text{LaF}_3-\text{Sm}^{2+}$ и в $\text{LaF}_3-\text{Eu}^{2+}$. Длинноволновое смещение максимума первой полосы поглощения при охлаждении до 7.5 К равно 0.11 эВ для Sm^{2+} , Eu^{2+} и 0.06 эВ для Yb^{2+} . Можно предположить, что при высоких температурах RE^{2+} и вакансии сближаются за счет кулоновского притяжения. Сближение приводит к увеличению энергии переноса электрона с редкоземельного иона на вакансию.

Возбуждение в длинноволновых полосах поглощения ионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} не приводит к появлению свечения вплоть до 7 К. По всей вероятности, после переноса электрона на вакансию происходит сильная релаксация положений

окружающих ионов, связанная с увеличением радиуса вакансии с электроном и уменьшением размеров редкоземельного иона потерявшего электрон. Разность энергий основного и возбужденного состояний при таких положениях ионов решетки становится очень малой, что приводит к безызлучательным переходам либо переходам в инфракрасной области с длиной волны более 1200 нм.

Согласно оценкам $5d$ -состояние всех двухвалентных ионов в кристалле LaF_3 попадает в зону проводимости, вследствие чего люминесценция из этого состояния не должна наблюдаться [14]. В соответствии с этим, мы не наблюдали люминесценции, обусловленной переходами с $5d$ -на $4f$ -состояния ни в одном из трех ионов Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} . У иона Sm^{2+} имеются возбужденные $4f$ -состояния ниже дна зоны проводимости, что позволило нам наблюдать переходы с возбужденных 5D_j ($j = 0, 1, 2$) на состояния 4F_i ($i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) [4]. Широкая бесструктурная полоса свечения $\text{LaF}_3-\text{Eu}^{2+}$ обусловлена так называемой аномальной люминесценцией (переходами с дна зоны проводимости на $4f$ -уровень Eu^{2+}) [6]. Необходимым условием возникновения аномальной люминесценции является расположение возбужденного уровня в зоне проводимости, что выполняется для всех двухвалентных редкоземельных ионов в LaF_3 [14]. Однако аномальная люминесценция, вызванная переходами с зонных состояний на основное состояние трехвалентного редкоземельного иона, наблюдалась нами только в кристаллах $\text{LaF}_3-\text{Eu}^{2+}$ [6]. В кристаллах $\text{LaF}_3-\text{Yb}^{2+}$ люминесценция при возбуждении в $4f^{14}-4f^{13}5d^1$ -полосах не обнаружена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобно центрам Sm^{2+} , Eu^{2+} основное состояние центров Yb^{2+} в LaF_3 описывается конфигурацией Yb^{2+} -анионная вакансия. Перескоки вакансии около Yb^{2+} (с энергией переориентации диполя 0.58 эВ) приводят к появлению проводимости на переменном токе и появлению пика диэлектрических потерь.

Длинноволновая полоса поглощения при 370 нм соответствует переходам электрона с $4f^{14}$ -уровня Yb^{2+} на анионную вакансию, остальные полосы обусловлены переходами $4f^{14}-4f^{13}5d^1$ в ионе Yb^{2+} . Люминесценция, связанная с Yb^{2+} -центрами, не обнаружена.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН. Авторы благодарны В. А. Козловскому за выращивание кристаллов фторида лантана с редкоземельными примесями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carnall W., Goodman G. L., Rajnak K., Rana R. S.* // J. Chem. Phys., 1989. V. 90. P. 3443.
2. *Герлих П., Каррас Х., Кетитц Г., Леман Р.* Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М.: Наука, 1966. 207 с.
3. *Dieke G. H.* Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Intersc. Publ., 1968. 401 p.
4. *Раджабов Е. А.* // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. Вып. 4. С. 25.
5. *Radzhabov E. A., Kozlovskii V. A.* // Phys. Proc. 2015. V. 76. P. 47.
6. *Radzhabov E. A., Shendrik R. Yu.* // Rad. Measurements. 2016. V. 90. P. 80.
7. *Heaps W. S., Elias L. R., Yen W. M.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 94.
8. *Rast H. E., Caspers H. H., Miller S. A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3874.
9. *Shcheulin A. S., Angervaks A. E., Semenova T. S. et al.* // Appl. Phys. B. 2013. V. 111. P. 551.
10. *Иванов-Шуц А.К., Мурын И. В.* Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С-Петербур. ун-та, 2000. 615 с.
11. *Roos A., Franceschetti D., Schoonman J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 645.
12. *Schonhals A., Kremer F.* Analysis of dielectric spectra. / Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer, 2003. P. 59.
13. *Jia Y. Q.* // J. Sol. St. Chem. 1991. V. 95. P. 184.
14. *Dorenbos P.* // J. Luminescence. 2013. V. 135. P. 93.
15. *Zych A., Ogieglo J., Ronda C. et al.* // J. Luminescence. 2013. V. 134. P. 174.