

УДК 535.34

## ДВУХВАЛЕНТНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LaF}_3$

© 2017 г. Е. А. Раджабов<sup>1,2\*</sup>, А. В. Самборский<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Иркутский государственный университет”

E-mail: eradz@igc.irk.ru

Исследованы оптические спектры и электропроводность кристаллов  $\text{LaF}_3$  с примесью 0.01, 0.1, 0.3 мол.%  $\text{YbF}_3$ , 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  $\text{Yb}^{2+}$ . Объёмная электропроводность и пики диэлектрических потерь кристаллов  $\text{LaF}_3\text{-Yb}^{2+}$  обусловлены диполями  $\text{Yb}^{2+}$ -анионная вакансия. Величина энергии активации переориентации Yb диполей равна 0.58 эВ. Проводится сравнение оптических и диэлектрических свойств  $\text{Yb}^{2+}$  центров и центров  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LaF}_3$ , исследованных ранее.

DOI: 10.7868/S0367676517090034

### ВВЕДЕНИЕ

В 80-х годах прошлого века в кристаллах фторида лантана детально исследованы оптические спектры трехвалентных редких земель  $\text{RE}^{3+}$  [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  $\text{LaF}_3$  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  $\text{Yb}^{2+}$  (а также  $\text{Sm}^{2+}$  [5],  $\text{Eu}^{2+}$  [6]), в которых указанные двухвалентные ионы получены подбором условий выращивания в концентрации достаточной как для оптических, так и для диэлектрических измерений.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы  $\text{LaF}_3$  выращивались методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме. Несколько процентов  $\text{CdF}_2$  добавлялось в сырьё для очистки от примеси кислорода. Концентрация примеси  $\text{REF}_3$  (RE редкоземельный элемент) в шихте в каждой загрузке была 0.01, 0.1 и 0.3 мол.%. Были

выращены кристаллы, содержащие только  $\text{RE}^{3+}$ , 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  $\text{LaF}_3$ , 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  $\text{CdF}_2$  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.

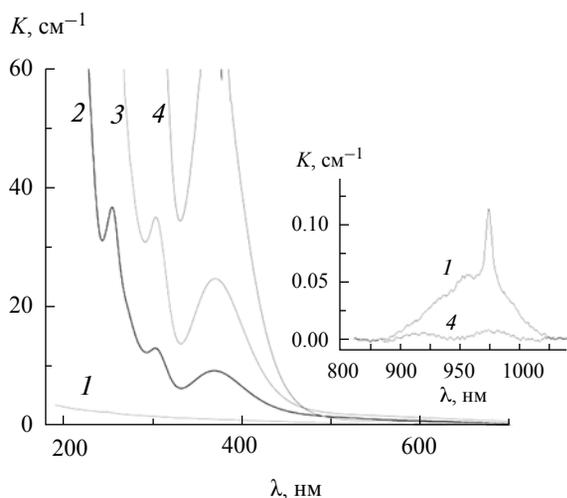
Серебряная краска (контактол “Кеттлер”) использовалась для нанесения электродов. Диаметр электродов был около 5 мм при толщине образца около 2 мм. Электрическая проводимость

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<sup>-1</sup>.

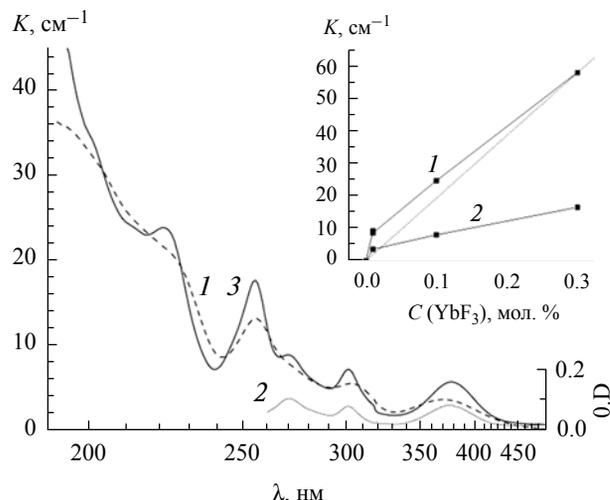
## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Оптические спектры

Кристаллы, содержащие Yb<sup>3+</sup>, характеризуются отсутствием полос поглощения в видимой области спектра [7] и слабыми полосами около 970 нм, обусловленными переходами <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>–<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> [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 LaF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub>(Yb<sup>2+</sup>) (а также в LaF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub>(Yb<sup>2+</sup>/Yb<sup>3+</sup>) одной загрузки) растут с увеличением концентрации примеси YbF<sub>3</sub> (см. рис. 1). При низкой температуре спектры поглощения LaF<sub>3</sub>-Yb<sup>2+</sup> становятся более детальными с полосами 377, 301, 254.7, 221.5 и 201 нм (рис. 2). Отмечается, что с понижением температуры полосы Yb<sup>2+</sup> смещаются в коротковолновую сторону, за исключением полосы около 370 нм, которая смещается в длинноволновую сторону. Облучение кристаллов LaF<sub>3</sub>-Yb<sup>3+</sup> рентгеновским излучением восстанавливает небольшую долю иттербия до Yb<sup>2+</sup>, что следует из совпадения спектров поглощения (см. рис. 2).



**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов LaF<sub>3</sub> с различным содержанием YbF<sub>3</sub> (1–0.3% YbF<sub>3</sub>, 2–0.01% YbF<sub>3</sub>, 3–0.1% YbF<sub>3</sub>, 4–0.3% YbF<sub>3</sub>) 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 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>–<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> трехвалентного иттербия.



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

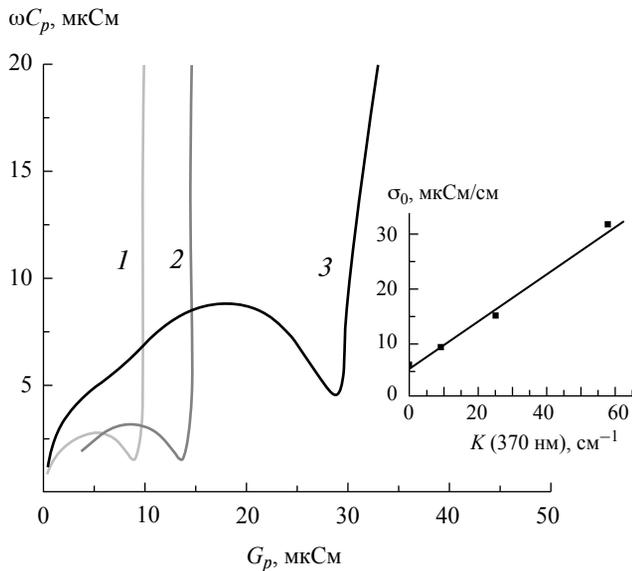
Концентрационная зависимость коэффициента поглощения в максимуме длинноволновой полосы имеет линейный характер (см. рис. 2, врезка). В кристаллах с неполным восстановлением трехвалентного иттербия наблюдается подобная концентрационная зависимость (см. рис. 2, врезка). Обе прямые не сходятся к началу координат. По всей видимости, происходит частичное перемешивание исходного сырья в трехствольном тигле при вакуумировании. Полагая, что наибольшая концентрация 0.3 мол.% YbF<sub>3</sub> мало изменяется при выращивании кристалла, получаем соотношение для оценки концентрации двухвалентного иттербия в LaF<sub>3</sub> по длинноволновой полосе поглощения при 370 нм в виде  $C$  (мол.%) =  $k_{360\text{нм}}$  (см<sup>-1</sup>) / 193 (см<sup>-1</sup> · мол.%<sup>-1</sup>).

Можно переписать это соотношение в виде  $N$  (см<sup>-3</sup>) =  $k$  (см<sup>-1</sup>) /  $\sigma$  (см<sup>2</sup>), где  $N$  – концентрация на кубический сантиметр, а  $\sigma$  – поперечное сечение полосы поглощения.

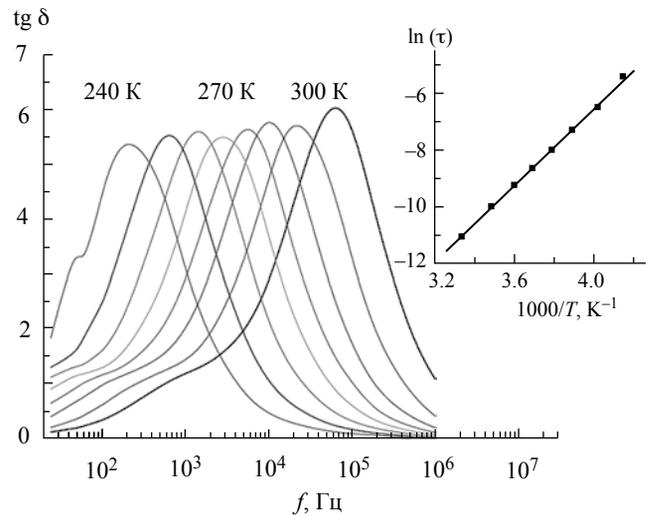
Тогда в LaF<sub>3</sub>-Yb<sup>2+</sup> для полосы 370 нм коэффициент  $\sigma$  будет равен  $6.3 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>, а для следующей полосы поглощения при 304 нм  $\sigma$  будет равно  $9.4 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Соотношение для оценки концентрации будет равно:

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

В статье [9] сечение поглощения  $\sigma$  для CaF<sub>2</sub>-Yb<sup>2+</sup> в полосе 365 нм установлено равным  $7.4 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>.



**Рис. 3.** Спектры комплексной проводимости кристаллов LaF<sub>3</sub>-YbF<sub>3</sub> (Yb<sup>2+</sup>) при комнатной температуре (1 – 0.01 мол.% Yb<sup>2+</sup>, 2 – 0.1 мол.% Yb<sup>2+</sup>, 3 – 0.3 мол.% Yb<sup>2+</sup>). Точка пересечения с осью x дает значение активной проводимости кристалла [9,10]. На врезке представлена зависимость удельной активной проводимости  $\sigma_0$  от коэффициента поглощения  $K$  длинноволновой полосы 370 нм Yb<sup>2+</sup>-центров.



**Рис. 4.** Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  кристаллов LaF<sub>3</sub>-0.3%YbF<sub>3</sub> (Yb<sup>2+</sup>) 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 CaF<sub>2</sub> обусловлена переходами  $4f^{14}-4f^{13}5d^1$  в Yb<sup>2+</sup> и по типу переходов в LaF<sub>3</sub>-Yb<sup>2+</sup> ей соответствует полоса 304 нм (при комнатной температуре), величина которой несколько больше величины длинноволновой полосы 370 нм (см. рис. 1, 2), а  $\sigma = 9.4 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Таким образом, сечения поглощения для первой полосы  $4f^{14}-4f^{13}5d^1$  Yb<sup>2+</sup> в CaF<sub>2</sub>[9] и LaF<sub>3</sub> близки по величине.

### Электропроводность

Комплексная проводимость LaF<sub>3</sub>-Yb<sup>2+</sup> (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 LaF<sub>3</sub>-Sm<sup>2+</sup>[5] и LaF<sub>3</sub>-Eu<sup>2+</sup>[6], а также в LaF<sub>3</sub>-Ba<sup>2+</sup> [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 LaF<sub>3</sub> растет с увеличением концентрации Yb<sup>2+</sup> (см. рис. 3). Более того, наблюдается линейная зависимость между проводимостью и оптическим поглощением Yb<sup>2+</sup> в LaF<sub>3</sub>

(см. врезка на рис. 3) так же, как и для Sm<sup>2+</sup> [5] и Eu<sup>2+</sup> [6]. Этот результат указывает на прямую взаимосвязь диполей и Yb<sup>2+</sup> центров.

Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (рис. 4) имеет вид кривой с максимумом около 10<sup>5</sup> Гц при комнатной температуре. Пик на кривой обусловлен переориентацией диполей. Наблюдается также в несколько раз меньший слабо выраженный пик около 10<sup>3</sup> 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 Yb<sup>2+</sup>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемый рост электрической проводимости на переменном токе в кристаллах LaF<sub>3</sub>-Yb<sup>2+</sup> с увеличением концентрации Yb<sup>2+</sup> свидетельствует о том, что зарядокомпенсирующим дефектом для Yb<sup>2+</sup> 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 Yb<sup>2+</sup>-анионная вакансия происходит путем

перескоков вакансии. В спектрах диэлектрических потерь  $\text{LaF}_3$  для ионов  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  также наблюдались пики, связанные с переориентацией анионной вакансии около примесного иона [5, 6]. Энергии переориентации для диполей  $\text{RE}^{2+}$  в  $\text{LaF}_3$  равны 0.48, 0.51, 0.58 эВ для  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  соответственно. Кристаллические радиусы двухвалентных ионов уменьшаются с увеличением атомного номера в ряду  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$  [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  $\text{Yb}^{2+}$  в  $\text{LaF}_3$ , 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  $\text{LaF}_3$  с примесями  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{2+}$  наблюдались две группы полос. Длинноволновые полосы при 550–650 нм ( $\text{Sm}^{2+}$ ), 330–400 нм ( $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ ) 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  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и 0.06 эВ для  $\text{Yb}^{2+}$ . Можно предположить, что при высоких температурах  $\text{RE}^{2+}$  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  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  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  $\text{LaF}_3$  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  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ . У иона  $\text{Sm}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$ ) [6]. Необходимым условием возникновения аномальной люминесценции является расположение возбужденного уровня в зоне проводимости, что выполняется для всех двухвалентных редкоземельных ионов в  $\text{LaF}_3$  [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  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  основное состояние центров  $\text{Yb}^{2+}$  в  $\text{LaF}_3$  описывается конфигурацией  $\text{Yb}^{2+}$ -анионная вакансия. Перескоки вакансии около  $\text{Yb}^{2+}$  (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  $\text{Yb}^{2+}$  на анионную вакансию, остальные полосы обусловлены переходами  $4f^{14}-4f^{13}5d^1$  в ионе  $\text{Yb}^{2+}$ . Люминесценция, связанная с  $\text{Yb}^{2+}$ -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., Мурин 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.