

УДК 535.3

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ НА РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДАХ

© 2015 г. А. В. Егранов^{1,2}, Т. Ю. Сизова¹, Р. Ю. Шендрик^{1,2}, Н. А. Смирнова¹

E-mail: alegra@igc.irk.ru

На основе собственных экспериментальных результатов и анализа литературных данных предложена новая модель фотохромных центров, создающихся при радиационном или аддитивном окрашивании щелочно-земельных фторидов, активированных редкоземельными ионами La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y.

DOI: 10.7868/S0367676515020088

ВВЕДЕНИЕ

Все кристаллы щелочно-земельных фторидов достаточной чистоты радиационно устойчивы при комнатной температуре [1, 2]. Активация щелочно-земельных фторидов некоторыми катионными примесями приводит в ряде случаев к эффективному радиационному окрашиванию. Влияние катионных примесей на образование собственных дефектов в анионной подрешетке можно свести к двум существенно различным процессам.

Образования центров, включающих примесный ион и анионную вакансию, идет при температурах выше начала движения анионных вакансий, и температурный диапазон образования этих центров довольно широк: от 200 К до комнатной температуры и даже выше. В этом случае образование анионных вакансий, по-видимому, связано с безызлучательным распадом автолокализованного, релаксированного экситона, т.е. с обычным процессом радиационного дефектообразования, наблюдаемым в неактивированных щелочно-галлоидных кристаллах. Ранее такие центры были изучены нами в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных двухвалентными ионами кадмия, и в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , активированных ионами цинка [3–5].

Образования центров, включающих примесный ион и анионную вакансию, идет при температуре кипения жидкого азота, и создание их не связано с термически активационным процессом движения анионных вакансий. По-видимому, такое образование связано с конфигурационной неустойчивостью около некоторых редкоземельных ионов и иттрия при захвате электрона

на возбужденное состояние примесного иона [6]. В результате такой неустойчивости образуются так называемые фотохромные центры, в состав которых, согласно существующей модели, входят трехвалентный ион, анионная вакансия и один (PC⁺-центр) или два электрона (PC-центр) [7–9].

В настоящей работе предложена новая модель для PC-центра, в которой нет необходимости во втором электроном. PC-центры похожи на возмущенные F-центры, а в состав PC⁺-центров, по-видимому, входят двухвалентные редкоземельные ионы. Переход между ними можно представить как перенос электрона между частями одной конфигурации, т.е. PC-центр имеет структуру Re^{3+}F (глубокая ловушка), а PC⁺-центр имеет структуру $\text{Re}^{2+}v_a$ (мелкая ловушка), и между ними возможен перенос электрона с использованием фотонов: $\text{Re}^{3+}\text{F} \leftrightarrow \text{Re}^{2+}v_a$.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы щелочно-земельных фторидов, активированных редкоземельными ионами La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y, выращивали методом Стокбаргера из расплава в инертной атмосфере. Для предотвращения образования кислородных примесей в шихту добавляли фтористый кадмий. Радиационное окрашивание проводили с помощью рентгеновской трубки с Pd-анодом в режиме 20 мА, 40 кВ со временем облучения, не превышающим 60 мин. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Lambda 950 UV/VIS/NIR Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние различных условий на стабильность валентности примесных ионов или на изменение

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”.

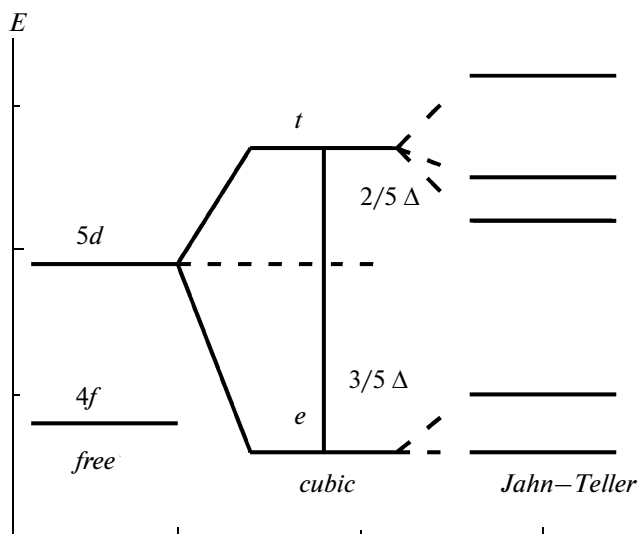


Рис. 1. Расщепление уровней двухвалентных ионов в кристаллическом поле.

их валентности при каком-то воздействии представляет не только прикладной, но и фундаментальный интерес.

Элементы Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu, имеющие низких третей потенциал ионизации, не восстанавливаются в процессе радиационного окрашивания до двухвалентного состояния, а образуют фотохромные центры, в состав которых, согласно существующей в настоящее время модели, входит трехвалентный ион, анионная вакансия и один (PC⁺-центр) или два электрона (PC-центр) [7–9].

Редкоземельные ионы La, Ce, Gd, Tb, Lu не создают устойчивых соединений в двухвалентном состоянии с ионами кислорода, фтора, хлора и брома. Способность образовывать двухвалентные соединения лучше всего анализировать по образованию иодидов, так как иодид-ион (I⁻) – лучший восстановитель в ряду F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Двухвалентные иодиды Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, и Yb – хорошие диэлектрики, они образуют устойчивые соединения, в то время как LaI₂, CeI₂, PrI₂, и GdI₂ приобретают металлический блеск и обладают хорошей электронной проводимостью [10]. Все это указывает на то, что редкоземельные ионы, образующие фотохромные центры в щелочно-земельных фторидах, не способны удерживать электрон в двухвалентном состоянии, потеря которого преобразует их в трехвалентное состояние.

В свободном состоянии ионы La²⁺, Gd²⁺ и Y²⁺ имеют основное состояние d^1 , для ионов Ce²⁺, Tb²⁺, основное состояние f^n , но $f^{n-1}5d$ и f^n близки по энергии. Для Lu²⁺ основное состояние $4f^{14}6s$ близко по энергии к состоянию $4f^{14}5d$. В кристаллах с решеткой типа флюорита кубическое кристаллическое поле расщепляет d состояние на

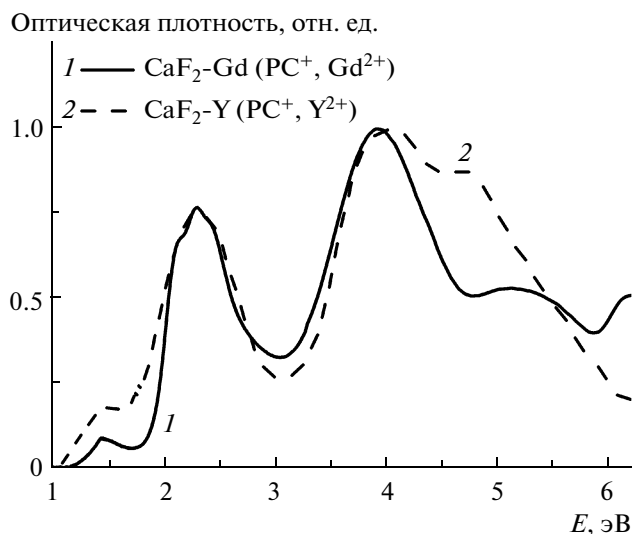


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов CaF₂-Gd (1) и CaF₂-Y (2), облученных рентгеновским излучением при 80 К.

два: дважды вырожденное (e) энергия которого понижается на $3/5\Delta$, где Δ – величина расщепления состояния d кристаллическим полем, и трехкратно вырожденное (t) состояние, энергия которого повышается на $2/5\Delta$, при этом нижним уровнем является двукратно вырожденный, поэтому во многих материалах двухвалентные ионы Ce²⁺, Tb²⁺ и Lu²⁺ имеют электронную конфигурацию $4f^1 5d^1$, $4f^8 5d^1$, $4f^{14} 5d^1$ соответственно. Таким образом, основное состояние для этих двухвалентных ионов d^1 и, следовательно, в спектрах поглощения наблюдаются два типа переходов: $d \rightarrow d$ -переходы, которые должны быть похожи для всех этих ионов, и для La, Ce, Gd, Tb еще $5d^1 \rightarrow f$ -переходы, по которым и легко определить валентное состояние примеси, особенно для Ce²⁺ [11].

$d \rightarrow d$ -переходы

$5d^1$ -состояние расщепляется кубическим кристаллическим полем на два: дважды вырожденное и трехкратно вырожденное, и поэтому лиганды вокруг примесного иона испытывают ян-теллеровское искажение, и происходит дальнейшее расщепление t и e -состояний (рис. 1). Ян-теллеровское искажение, решетки приводит к частичному разрешению оптических переходов внутри d -оболочки.

Расщепление d -состояния в щелочноземельных фторидах имеет величину около 20000 см^{-1} [12] и полосу поглощения около 2.3 эВ (18550 см^{-1}) (рис. 2), по-видимому, можно приписать переходам с нижнего e - на t -состояние (рис. 1). Полоса поглощения имеет плохо выраженную структуру,

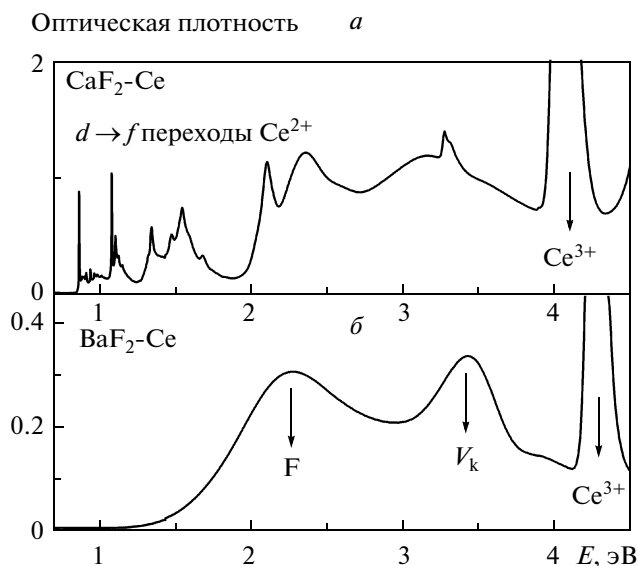


Рис. 3. Спектры поглощения при 80 К кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Ce}$ (а) и $\text{BaF}_2\text{-Ce}$ (б), облученных рентгеновским излучением при 300 К (а) и 80 К (б).

что указывает на слабое расщепление t -состояния. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Gd}$ показано, что при возбуждении светом с энергией выше 2.0 эВ наблюдается фотопроводимость [19], то есть t -состояние находится в зоне проводимости. Менее интенсивная полоса поглощения около 1.5 эВ (рис. 2), по-видимому, обусловлена оптическими переходами между расщепленными, вследствие эффекта Яна–Теллера, уровнями внутри e -состояния (рис. 1). Сравнение спектров поглощения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Gd}$ и $\text{CaF}_2\text{-Y}$, облученных рентгеновским излучением при 80 К (рис. 2), показывает, что они очень похожи, что и следовало ожидать для $d \rightarrow d$ -переходов. В ряде случаев на поглощение $d \rightarrow d$ -переходов накладывается поглощение $d \rightarrow f$ -переходов, тем не менее полоса поглощения 2.3 эВ хорошо прослеживается (например, на рис. 3а). Широкая полоса поглощения около 4.0 эВ обусловлена V_k -центрами. В 60-е годы прошлого столетия в начале исследования щелочно-земельных фторидов с названными выше примесями [13] обнаруженные после радиационного окрашивания полосы поглощения были приписаны $d \rightarrow d$ -переходам, восстановленным до двухвалентного состояния примесным ионам, хотя, по-видимому, не совсем верно. Однако позднее оказалась, что эти центры, не совсем похожи на другие двухвалентные редкоземельные ионы. С одной стороны, они не имели кубическую симметрию, как остальные двухвалентные редкоземельные ионы, а имели симметрию C_{3v} . С другой стороны, они обладали ярко выраженным фотохромным эффектом из-за наличия в своем составе

анионной вакансии [7–9], и их стали называть PC^+ -центрами, а переходы стали связывать с наличием анионной вакансии.

$d \rightarrow f$ -переходы

Однако образование PC^+ -центров или через оптическое разрушение PC -центров ультрафиолетовым светом в аддитивно окрашенных кристаллах фтористого кальция [7–9], или при рентгеновском окрашивании кристаллов CaF_2 и SrF_2 при 80 К [14, 15], сопровождалось образованием двухвалентных ионов La, Ce, Gd, Tb, что можно было зарегистрировать по $d \rightarrow f$ -переходам или по регистрации ЭПР-спектров [16]. Особенно наглядные спектры поглощения наблюдались для двухвалентных ионов церия.

На рис. 3а показаны спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Ce}$, облученных при комнатной температуре рентгеновским излучением. В инфракрасной области наблюдаются узкие линии, связанные с $d \rightarrow f$ -переходами Ce^{2+} . Такая же структура линий наблюдается и в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Ce}$, облученных рентгеновским излучением при 80 К [17]. При нагревании до комнатной температуры Ce^{2+} -центры разрушаются в этих кристаллах.

В щелочно-земельных фторидах для названных выше ионов образование PC^+ и двухвалентных ионов всегда происходит одновременно, хотя по существующей модели они независимы друг от друга. В кристаллах фтористого бария образования PC^+ не происходит, но и нет образования двухвалентных ионов из этого ряда, хотя другие редкоземельные двухвалентные ионы образуются при радиационном окрашивании. На рис. 3б показаны спектры поглощения кристаллов $\text{BaF}_2\text{-Ce}$, облученных рентгеновским излучением при 80 К. Из рисунка видно, что рентгеновское окрашивание приводит к образованию F- и V_k -центров аналогично тому, что происходит в неактивированных кристаллах фтористого бария [18]. Однако в спектре отсутствует поглощение PC^+ -центров, и в инфракрасной области нет линий, связанных с образованием двухвалентных ионов церия. К настоящему времени можно констатировать, что создалась парадоксальная ситуация. С одной стороны, в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных трехвалентными ионами Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu, радиационное или аддитивное окрашивание создает фотохромные PC - и PC^+ -центры вследствие того, что двухвалентное состояние этих ионов неустойчиво. С другой стороны, наличие $d \rightarrow f$ -переходов и ЭПР-исследований ясно указывает, что двухвалентные ионы также создаются вместе с PC^+ -центрами.

Положение уровней двухвалентных ионов относительно зоны проводимости по измерению фотопроводимости (эВ)

	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂		CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
La ²⁺	1.6 [23]	1.3 [23]	1.1 [23]	Gd ²⁺	2.0 [19]		
Ce ²⁺							
Pr ²⁺							
Nd ²⁺							
Pm ²⁺	1.7 [25]	3.8 [26]	2.9 [26]	Er ²⁺	2.75 [22]	2.08 [22]	1.5 [22]
Sm ²⁺							
Eu ²⁺	3.8 [25]	3.8 [26]	2.9 [26]	Tm ²⁺	4.22 [25]	3.0 [24]	
				Yb ²⁺			
				Lu ²⁺			

Из сказанного выше можно полагать, что в структуру PC⁺-центра входит двухвалентный примесный ион, а все полосы поглощения можно объяснить $d \rightarrow d$ - и $5d^1 \rightarrow f$ -переходами двухвалентного иона. С другой стороны, в состав PC⁺-центра входит анионная вакансия, и окончательно структуру центра можно представить как двухвалентный ион около анионной вакансии: $Re^{2+}v_a$ (рис. 4). Фотохромный эффект при этом заключается в термическом или фотонном переносе электрона с двухвалентного иона на анионную вакансию и наоборот $Re^{3+}F \leftrightarrow Re^{2+}v_a$.

Таким образом вместо трех формально независимых центров PC, PC⁺ и двухвалентных ионов Re^{2+} все экспериментальные данные можно объяснить фототермическим преобразованием внутри одного центра — $Re^{2+}v_a$. При этом можно полагать, что метастабильное состояние $Re^{2+}v_a$ является мелкой ловушкой (рис. 4). Экспериментальные результаты по фотопроводимости в кристаллах CaF₂-Gd показывают, что PC⁺-центр отстоит от зоны проводимости на 2 эВ, в то время как PC-центр на 3.1 эВ и является более глубокой ловушкой (рис. 4) [19].

Следует отметить, что кроме щелочно-земельных фторидов можно назвать только несколько кристаллов, в которых изучалось двухвалентное состояние этих примесных ионов. В кристаллах BaFCl:La и SrFCl:La исследовалось с помощью оптических методов и ЭПР оптическое преобразование двухвалентных ионов лантана La²⁺ в F-центры и обратно, и хотя объяснение авторов [20, 21] отличается от нашего, тем не менее аналогия с нашими результатами прослеживается и заслуживает внимания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как сказано выше, химическая неустойчивость двухвалентных редкоземельных ионов La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y связана с их неспособностью удерживать электрон, потеря которого возвращает их в устойчивое трехвалентное состояние [10]. Образование устойчивых двухвалентных ионов

La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y (PC⁺-центров) в кристаллах CaF₂ и SrF₂ при радиационном или аддитивном окрашивании достигается образованием около

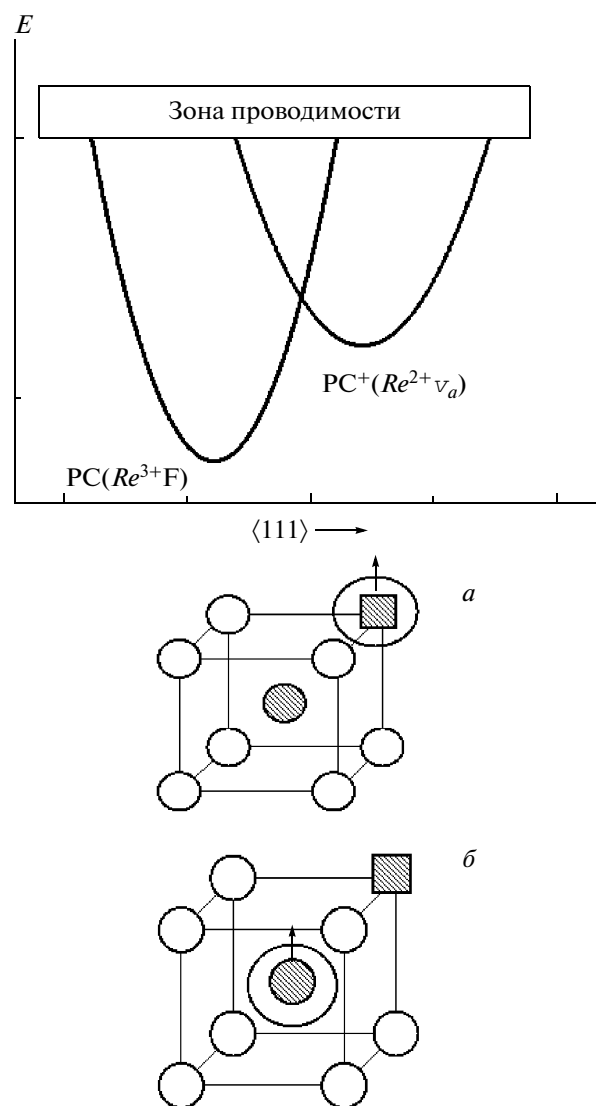


Рис. 4. Модели PC- (а) и PC⁺- (б) центров и энергетическая схема их расположения относительно зоны проводимости.

двухвалентного иона заряженной анионной вакансии $Re^{2+}v_a$, которая понижает основное состояние двухвалентного иона относительно зоны проводимости, тем самым способствуя удержанию электрона около примесного иона.

В таблице приведено положение уровней двухвалентных редкоземельных ионов относительно зоны проводимости, полученных по измерению фотопроводимости. Из таблицы видно, что наиболее глубокие уровни относительно зоны проводимости имеют двухвалентные ионы Eu^{2+} и Yb^{2+} . По мере приближения от Eu^{2+} и Yb^{2+} к La^{2+} и Gd^{2+} положение уровней постепенно должно приближаться к зоне проводимости [27]. Однако видно, что для Gd^{2+} уровень расположен глубже, чем для Dy^{2+} и Ho^{2+} , а для двухвалентных ионов церия глубина сравнима с глубиной для Sm^{2+} .

Следует отметить, что PC^+ -центры ($Re^{2+}v_a$) образуются после радиационного окрашивания при 80 К [14, 15] по механизму, предложенному нами в предыдущей работе [6]; необходимым условием такого образования является тот факт, что для всех упомянутых двухвалентных ионов La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y основное состояние – d^1 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crystals with fluorite structure. Electronic, vibrational, and defect properties // Ed. Hayes W. Oxford: Clarendon Press, 1974.
2. Call P.J., Hayes W., Stott J.P., Hughes A.E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 2417.
3. Egranov A.V., Radzhabov E.A., Ivashechkin V.F., Semenova M.A., Vasil'eva I.E. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. 465213.
4. Egranov A.V., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I., Ivashechkin V.F., Vasil'eva I.E. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. P. 1740.
5. Egranov A.V. // Phys. Status Solidi B. 2014. V. 251. P. 1596.
6. Egranov A.V., Sizova T.Yu. // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74. P. 530.
7. Anderson C., Sabisky E. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 527.
8. Staebler D., Schnatterly S. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 516.
9. Alig R.C. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 536.
10. Cotton S. // Lanthanide and Actinide Chemistry. Chichester: John Wiley and Sons, Ltd., 2006.
11. Alig R.C., Kiss Z.J., Brown J.P., McClure D.S. // Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 276.
12. Johnson K.E., Sandoe J.N. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1694.
13. O'Connor J.R., Chen J.H. // App. Phys. Lett. 1964. V. 5. P. 100.
14. Sizova T., Radzhabov E. // IEEE Transact. Nucl. Sci. 2012. V. 59. P. 2098.
15. Bugaenko (Sizova) T., Radzhabov E., Ivashechkin V. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. P. 1671.
16. Herrington J.R., Estle T.L., Boatner L.A., Dischler B. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 984.
17. Shendrik R.Yu., Myasnikova A.S., Egranov A.V., Radzhabov E.A. // Optics and Spectroscopy. 2014. V. 116. P. 777.
18. Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashechkin V.F., Istomin A.S. // Rad. Eff. and Def. Solids. 2002. V. 157. P. 715.
19. Heyman P.M. // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14. P. 81.
20. Matsarski M., Lovy D., Bill H., Mohnhaupt K.M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. 205113.
21. Garcia-Lastra J.M., Bill H., Barriuso M.T., Aramburu J.A., Moreno M. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2007. V. 75. 155118.
22. Pedrini C., McClure D.S., Anderson C.H. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 4959.
23. Pedrini C., Pagost P.O., Madej C., McClure D.S. // J. Phys. 1981. V. 42. P. 323.
24. McClure D.S., Pedrini C. // J. Phys. 1985. V. 46. C. 7–397.
25. Pedrini C., Rogemond F., McClure D.S. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 1196.
26. Moine B., Pedrini C., Courtois B.J. // J. Luminescence. 1991. V. 50. P. 31.
27. Dorenbos P. // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 575.

Сдано в набор 27.10.2014 г.	Подписано к печати 12.01.2015 г.	Дата выхода в свет 27.02.2015 г.	Формат 60 × 88 ¹ / ₈
Цифровая печать	Усл. печ. л. 18.0	Усл. кр.-отт. 2.5 тыс.	Уч.-изд. л. 18.0
	Тираж 140 экз.	Зак. 957	Бум. л. 9.0
		Цена свободная	

Учредители: Российская академия наук,
Институт прикладной физики РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6