

XV МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ФЕОФИЛОВСКИЙ СИМПОЗИУМ

УДК 621.373.826

ДВУХВАЛЕНТНЫЕ ИОНЫ ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА В КРИСТАЛЛАХ
ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

© 2014 г. Р. Ю. Шендрик, А. С. Мясникова, А. В. Егранов, Е. А. Раджабов

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

Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия

E-mail: roshen@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.11.2013 г.

Изучены спектры поглощения радиационно наведенных двухвалентных ионов церия и празеодима в кристаллах щелочно-земельных фторидов. Впервые неэмпирическими квантово-механическими методами проведен расчет спектров поглощения ионов двухвалентного празеодима в кристаллах CaF_2 . Теоретический спектр достаточно хорошо согласуется с экспериментально зарегистрированными спектрами.

DOI: 10.7868/S0030403414050237

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные ионы (РЗИ) в основном образуют устойчивые трехвалентные соединения (например, LaF_3 и т.д.). В то же время достаточно интенсивно изучается возможность образования двухвалентных соединений на основе РЗИ. Устойчивые двухвалентные соединения образуются у ионов Eu, Yb, Sm, имеющих высокий третий потенциал ионизации. Наименее устойчивыми двухвалентными соединениями являются ионы La, Ce, Gd, Tb, Lu, имеющие низкий третий потенциал ионизации, т.е. те ионы, которые в щелочно-земельных фторидах образуют фотохромные центры [1]. В щелочно-земельных фторидах (ЩЗФ), активированных РЗИ, наблюдается такая же ситуация.

Однако двухвалентные РЗИ могут образовываться в аддитивно окрашенных или облученных кристаллах, в большинстве случаев такие центры стабильны только при температуре кипения жидкого азота или более низких температурах. В спектрах поглощения двухвалентным РЗИ соответствуют полосы поглощения в видимой и инфракрасных областях спектра [2]. Основное состояние большинства двухвалентных РЗИ находится достаточно близко к зоне проводимости [3].

Двухвалентные ионы Pr, образующиеся в результате поглощения ионизирующего излучения, участвуют в процессах переноса энергии в ЩЗФ. Их участие приводит к затягиванию времени сцинтилляций и соответственно уменьшению светового выхода кристаллов $\text{CaF}_2\text{—Pr}^{3+}$, $\text{SrF}_2\text{—Pr}^{3+}$, $\text{BaF}_2\text{—Pr}^{3+}$ [4, 5]. Требуется дальнейшее изучение процессов образования таких ионов, а также их характеристик с целью исключить их влияние в

процессе передачи энергии. В кристаллах, активированных церием, двухвалентные ионы также могут участвовать в процессах переноса энергии [6, 7].

Также двухвалентные РЗИ могут наблюдаться при образовании фотохромных центров. Существует два типа центров, так называемые РС- и РС⁺-центры. Фотохромный центр в кристаллах ЩЗФ представляет собой комплекс, состоящий из трехвалентного РЗИ и анионной вакансии, захватившей два электрона. Под действием УФ света возможен переход из РС- в РС⁺-центр. РС-центры имеют спектры поглощения, похожие на спектры поглощения F-центров. Спектры поглощения РС⁺-центров в ряде случаев приписывались спектрам двухвалентных РЗИ. В кристаллах, активированных Се, обесцвечивание РС-центров приводило к образованию РС⁺-центров. В то же время наблюдался явно спектр двухвалентных ионов церия, и отделить один спектр от другого не удавалось [8].

Расчеты *ab initio* энергетической структуры двухвалентных РЗИ ионов также практически не проводились. Полуэмпирические расчеты центров двухвалентных РЗИ были проведены в работе [8]. Авторы подтвердили, что наблюдаемые в спектрах поглощения $\text{CaF}_2\text{—Ce}$ полосы действительно связаны с переходами в двухвалентных ионах церия. В работе [10] на основании эмпирических расчетов был сделан вывод о малой вероятности существования центров Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 , более устойчивыми оказываются центры Ce^{4+} . Теоретических расчетов энергетических уровней ионов Pr^{2+} в кристаллах CaF_2 не проводилось.

Таким образом, изучение двухвалентных ионов Се и Рг является важным как для понимания процессов переноса энергии в ШЗФ, которые являются перспективными сцинтилляционными материалами [6, 7, 11], так и для более детального изучения механизмов образования и преобразования фотохромных центров. В настоящей работе будут приведены результаты исследования кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 с радиационно введенными центрами Ce^{2+} и Pr^{2+} . Для изучения этих центров в работе регистрировались спектры оптического поглощения в ИК, видимой и УФ областях спектра, а также производились неэмпирические квантово-механические расчеты спектров поглощения иона Pr^{2+} в CaF_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Кристаллы CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированные ионами празеодима с концентрациями 0.05, 0.1, 1 моль %, и кристаллы CaF_2 и SrF_2 , активированные 0.1 моль % Ce^{3+} , были выращены методом Стокбаргера в вакууме в графитовых тиглях. Исследуемые кристаллы не содержат примесей кислорода, что контролировалось по отсутствию характерного свечения при УФ возбуждении [12, 13]. Концентрация активатора также контролировалась методами ИСП-МС на спектрометре Finnigan [6].

Спектры поглощения измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 950 в спектральном диапазоне от 200 до 2500 нм (6.2–0.5 эВ). Измерение спектров при температуре 80 К производилось в вакуумном криостате с кварцевыми окнами. Измерения при температурах жидкого гелия выполнялись с помощью гелиевого криостата замкнутого цикла Janis Research с кварцевыми окнами. Для измерений спектров в области 2500–10000 нм (0.5–0.12 эВ) использовался фурье-спектрометр ФТ-801.

Кристаллы облучались рентгеновской трубкой с Pd-анодом, напряжение на трубке составляло 35 кВ, ток 20 мА, время облучения варьировалось от 30 мин до 1 ч. Толщины исследуемых образцов не превышали 1.5 мм. Облучение кристаллов при низкой температуре производилось в вакуумном криостате.

Расчеты проводились методом встроенного кластера с помощью программного комплекса GUESS [14]. В кристаллической решетке был выделен квантово-механический (QM, quantum mechanic) кластер, содержащий дефект и его ближайшее окружение. Вокруг этого кластера было выделено ~700 атомов, которые описывались классически с помощью парных потенциалов (классическая область). QM кластер и классическая область были окружены ~7000 точечных неподвижных зарядов для корректного воспроизве-

дения потенциала Маделунга внутри системы. Программа GUESS сама не рассчитывает электронную структуру QM кластера, но вызывает другую квантово-химическую программу (в данном случае Gaussian 03 [14]) и добавляет классические слагаемые для нахождения полной энергии системы. Более подробно использование метода встроенного кластера применительно к фторидным кристаллам описано в работах [15–18].

Расчеты выполнялись в рамках метода функционала плотности (DFT, density functional theory) с использованием гибридного функционала B3LYP, содержащего 40% обмена HF и 60% обмена Беке. В работах [16–18] показано, что именно такой функционал обеспечивает правильную степень локализации электронной плотности при расчетах оптических свойств дефектов в кристаллах ШЗФ. В качестве базиса на ионах кальция и фтора был выбран полноэлектронный базис 6-31G, на ионе празеодима – SDD. Возбужденные состояния и энергии оптических переходов рассчитывались методом TD DFT (time-dependent DFT). Для того чтобы избежать искажения электронной плотности на границе QM кластера, в классической области выделяются интерфейсные атомы. В случае чисто ионных кристаллов достаточно заменить несколько десятков катионов на границе (QM кластер/классическая область) псевдопотенциалом LANL1.

Отметим, что в предыдущей работе [17] нами была проведена серия расчетов пространственной структуры и оптических свойств ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах ШЗФ. Расчеты проводились по указанной выше схеме и показали хорошее согласие с экспериментом. В данной работе представлены результаты расчетов одиночного центра Pr^{2+} с использованием кластера $\text{Ca}_{12}\text{F}_{32}-\text{Pr}^{2+}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы, активированные ионами празеодима

В кристаллах CaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} , после облучения в спектре поглощения в ИК и видимых областях спектра появляется ряд полос. На рис. 1а и 1б показаны спектры поглощения кристаллов CaF_2 , активированные 0.1 и 1 моль % ионов Pr^{3+} . Кривая 1 соответствует спектру поглощения необлученного кристалла. Узкие линии в области 0.7 и 2.7 эВ связаны с переходами внутри f -оболочки в ионах Pr^{3+} . На рисунке не показаны интенсивные полосы, связанные с переходами $4f-5d$ в ионах Pr^{3+} , находящиеся в УФ области. После рентгеновского облучения кристаллов в течение получаса при комнатной температуре в спектре поглощения появляются широкие полосы с энергиями 0.4, 1.1, 1.8, 2.4, 2.7, 3 эВ. При температуре 10 К тонкая структура у

данных полос не наблюдается. Наиболее отчетливо они видны в спектре поглощения кристалла $\text{CaF}_2-0.1$ моль % Pr^{3+} , в кристаллах с большими концентрациями данные полосы также наблюдаются на фоне интенсивных полос поглощения $f-f$ ионов Pr^{3+} .

Спектры поглощения кристаллов BaF_2 , активированных 0.1 и 0.3 моль % ионов Pr^{3+} , представлены на рис. 1в. Кривые 1-1 и 2-1 соответствуют спектрам поглощения необлученных кристаллов $\text{BaF}_2-0.1$ моль % и $\text{BaF}_2-0.3$ моль % Pr^{3+} . Узкие полосы с энергией ниже 1 эВ в спектрах поглощения связаны с переходами $f-f$ в ионах Pr^{3+} . Резкий рост оптической плотности выше 5.5 эВ соответствует поглощению $4f-5d$ в ионах Pr^{3+} . После рентгеновского облучения длительностью 30 мин при температуре кипения жидкого азота в спектрах поглощения появляется ряд широких полос с энергиями 2.15, 3.4, 4, 4.5 эВ. В спектре поглощения облученных кристаллов $\text{BaF}_2-0.1$ моль % Pr^{3+} оптическая плотность этих полос ниже, чем в облученном такое же время кристалле $\text{BaF}_2-0.3$ моль % Pr^{3+} . Также измерялись спектры поглощения облученных кристаллов $\text{BaF}_2-0.05$ моль % Pr^{3+} , в этих кристаллах оптическая плотность появляющихся полос еще ниже.

В кристаллах $\text{SrF}_2-\text{Pr}^{3+}$ в результате облучения дополнительных полос практически не наводится.

Кристаллы, активированные ионами церия

Спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2-\text{Ce}^{3+}$ и $\text{SrF}_2-\text{Ce}^{3+}$ до и после облучения приведены на рис. 2. В спектре поглощения необлученного кристалла $\text{CaF}_2-0.1$ моль % Ce^{3+} наблюдаются интенсивные полосы, связанные с переходами $4f-5d$ в ионах Ce^{3+} , в области от 4–6 эВ. После облучения при температуре кипения жидкого азота в спектре появляется ряд дополнительных полос: набор узких линий 0.8, 1.2, 1.3 эВ и широкие полосы в области 2.1 и 2.4 эВ.

В необлученных кристаллах $\text{SrF}_2-\text{Ce}^{3+}$ в УФ области наблюдаются интенсивные полосы, связанные с поглощением $4f-5d$ ионов Ce^{3+} . После облучения при температурах кипения жидкого азота в спектре поглощения появляется ряд полос: широкие полосы 1.7, 2.2, 2.7 эВ и набор узких линий с энергиями ~1 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ

После облучения в спектре поглощения кристаллов $\text{CaF}_2-\text{Pr}^{3+}$ появляется ряд полос. Ранее такие же по энергиям полосы наблюдались в работах [2, 19] в радиационно и аддитивно окрашенных кристаллах.

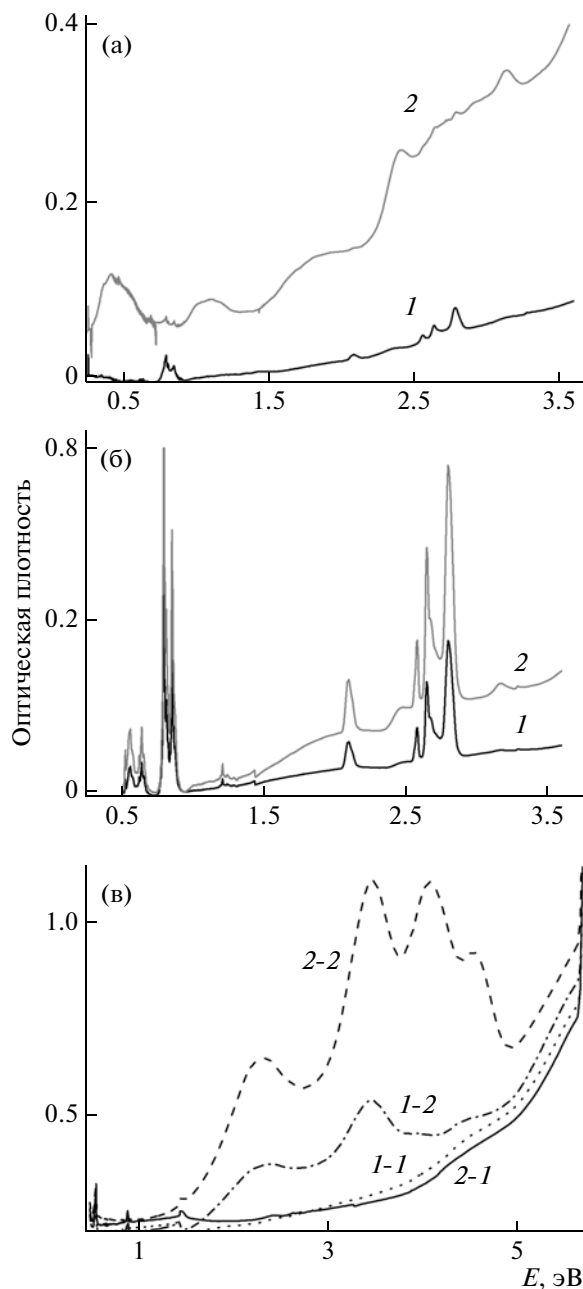


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2-0.1$ моль % Pr^{3+} , CaF_2-1 моль % Pr^{3+} (1-1, 1-2), $\text{BaF}_2-0.1$ моль % Pr^{3+} и 1 моль % Pr^{3+} (2-1 и 2-2). Спектры поглощения необлученных кристаллов соответствуют кривым 1, 1-1, 2-1, спектры поглощения облученных образцов показаны кривыми 2, 2-1, 2-2.

Данные полосы связаны с переходами $4f-5d$ в ионах двухвалентного празеодима. В работе [2] переход с энергией 0.4 эВ соответствует переходу с основного состояния $4f^3-4I_{9/2}$ на низший уровень расщепленного состояния $4f^25d$. Переходы с более высокими энергиями соответствуют пере-

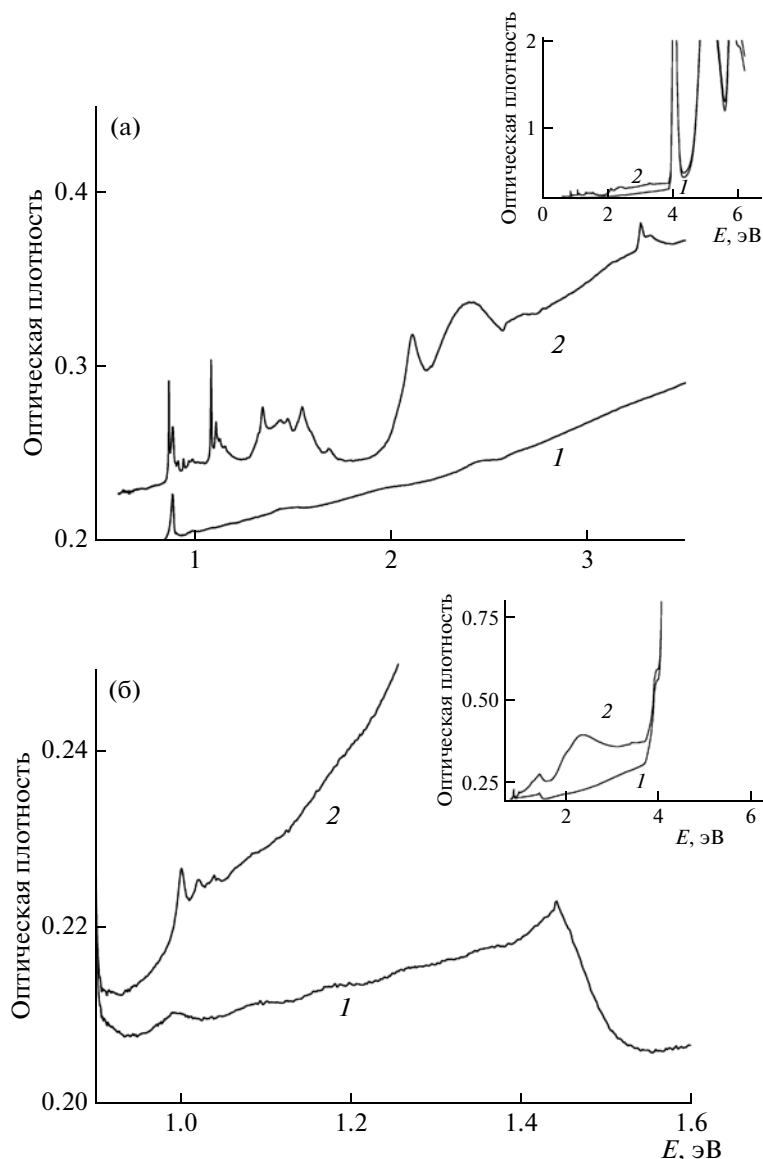


Рис. 2. Спектры поглощения необлученных (1) и облученных кристаллов CaF_2 –0.1 моль % Ce^{3+} (а), SrF_2 –0.1 моль % Ce^{3+} (б). На вставках показаны спектры поглощения в более широком энергетическом интервале.

ходам с f на более высокие уровни d -состояния, лежащие в зоне проводимости CaF_2 [6]. Поэтому эти линии в спектре поглощения достаточно широкие и не разрешаются при уменьшении температуры. Стоит отметить, что ионы Pr^{2+} в кристаллах CaF_2 стабильны при комнатной температуре. В работе [19] измерялся магнитный круговой дихроизм в аддитивно окрашенных кристаллах CaF_2 – Pr^{2+} . Для полосы с энергией 1.8 эВ более выражена правая поляризация, тогда как остальные полосы имеют выраженную левую поляризацию. Это может свидетельствовать о том, что переходы, связанные с этими полосами, отличаются от перехода с энергией 1.8 эВ.

Для уточнения схемы энергетических уровней проводились квантово-химические расчеты для исследуемых кристаллов. Первоначально была рассчитана деформация решетки, вызванная наличием иона Pr^{2+} . В процессе релаксации решетки смещения ближайших ионов фтора составили 0.08 Å, ионов кальция – 0.05 Å, при этом смещения ионов фтора направлены от иона празеодима. Такое смещение обусловлено тем, что ионный радиус Pr^{2+} несколько больше ионного радиуса Ca^{2+} (1.187 и 1.04 Å соответственно).

В рамках метода TD DFT с использованием оптимизированной геометрии основного состояния были рассчитаны энергии и силы осциллято-

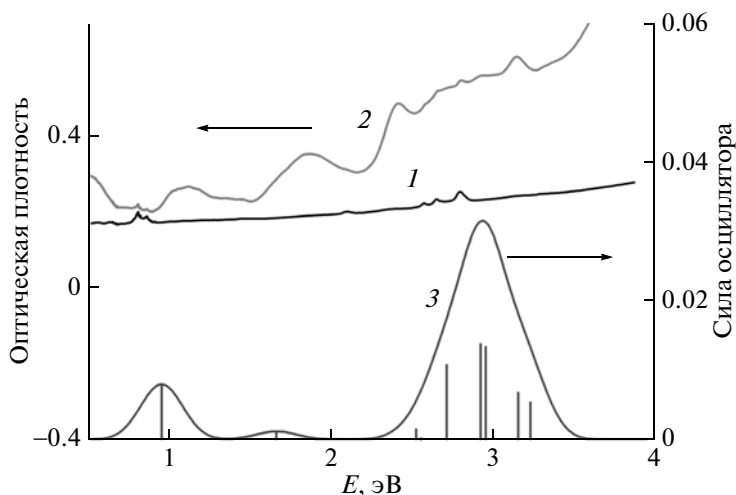


Рис. 3. Сравнение спектров поглощения необлученного (1), облученного (2) кристалла CaF_2 -0.1 моль % Pr^{3+} с рассчитанным спектром поглощения (3).

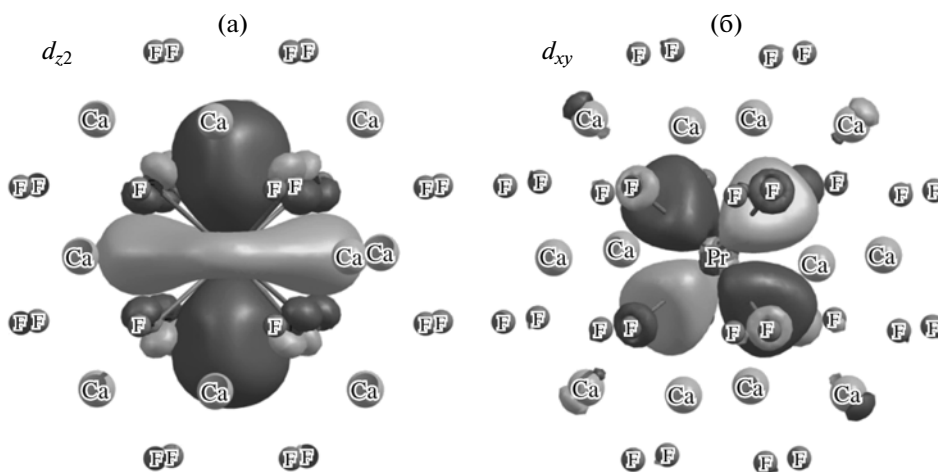


Рис. 4. Одноэлектронные орбитали e_g (а) и t_{2g} (б) уровней $5d$ -состояния иона Pr^{2+} .

ра для переходов $4f^3 \rightarrow 4f^25d$ иона Pr^{2+} . Для одиночного центра наблюдаются две группы полос, связанных с расщеплением состояния $5d$ на два уровня – e_g и t_{2g} . Это расщепление вызвано наличием поля кубической симметрии. Рассчитанный спектр переходов $4f^3 \rightarrow 4f^25d$ показан на рис. 3 (кривая 3). Низкоэнергетическая полоса обусловлена переходами на состояние e_g , причем это состояние локализовано в запрещенной зоне кристалла. Высокоэнергетическая полоса обусловлена набором переходов на состояния t_{2g} , которые находятся в зоне проводимости и содержат существенную долю орбиталей $4s$ и $3d$ ионов кальция. Одноэлектронные орбитали некоторых состояний $5d$ приведены на рис. 4.

Наблюдается хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными спектрами по-

глощения (рис. 3, кривые 2 и 3). Таким образом, переходу с основного состояния $4f$ на нижний уровень e_g расщепленного кристаллическим полем состояния $5d$ соответствует полоса с энергией 1.1 эВ, а полосы с энергиями 2.4, 2.7, 3 эВ связаны с переходами с основного состояния $4f$ на уровень t_{2g} состояния $5d$. Природа полос с энергиями 1.8 и 0.4 эВ требует дальнейшего изучения. Из спектра поглощения можно оценить расщепление состояния $5d$, оно составляет величину порядка 1.3–1.4 эВ или 10400 – 11200 см^{-1} , что близко к расщеплению состояний $5d$ других двухвалентных РЗИ (10500 – 13000 см^{-1}), приведенных в работе [19]. Из теоретических расчетов расщепление составляет величину порядка 1.55 эВ или около 12500 см^{-1} .

В облученных при температуре кипения жидкого азота кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}$ также появляются полосы поглощения (рис. 1в). Их оптическая плотность прямо пропорционально зависит от концентрации ионов Pr^{3+} . Это позволяет сделать вывод о том, что данные полосы в спектре поглощения связаны с ионами празеодима. Обнаруженные полосы хорошо соответствуют полосам поглощения двухвалентного празеодима в кристаллах CaF_2 (рис. 1а, 1б). Однако они сдвинуты в сторону более высоких энергий, что наблюдается для кристаллов BaF_2 , активированных другими двухвалентными РЗИ. Это связано с тем, что в BaF_2 расщепление состояния $5d$ кристаллическим полем меньше, чем для кристаллов CaF_2 . Расщепление состояния $5d$ также можно оценить по спектру поглощения, считая, что энергия перехода из основного f -состояния на нижний уровень состояния $5d$ составляет порядка 1.1 эВ (9200 см^{-1}). Центры Pr^{2+} в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}$ менее стабильны, чем в $\text{CaF}_2\text{-Pr}$, и разрушаются при нагревании выше 200 К.

Кристаллы, активированные ионами церия

Структура спектров поглощения облученных при температуре кипения жидкого азота кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{3+}$ сложнее, чем в кристаллах, активированных ионами Pr^{3+} . В спектре выделяются два типа полос – набор узких линий в области 0.8, 1.2, 1.3 эВ и широкие полосы в области 2.1 и 2.3 эВ. Аналогичный спектры поглощения измерялись в работе [8]. Было доказано, что тонкие линии соответствуют переходам с основного состояния $4f5d$ на расщепленные уровни f -состояния. Широкие полосы связаны с поглощением фотохромных PC^+ -центров [9].

В облученном при 80 К кристалле $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ в спектре поглощения также появляется ряд узких линий в области 1 эВ и широкие полосы 1.4 и 2.3 эВ (рис. 2б). Широкие линии на основании схожести спектров поглощения с кристаллом $\text{CaF}_2\text{-Ce}$ в работе [9] связываются с PC^+ -центрами.

Узкие линии по своей структуре похожи на поглощение $4f5d\text{-}4f \text{ Ce}^{2+}$ (рис. 2а). Следует отметить, что в спектре поглощения облученного $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ наблюдается всего одна группа узких линий в отличие от $\text{CaF}_2\text{-Ce}$, в котором в спектре отчетливо выражены три группы линий. Возможно, это связано с тем, что в кристалле $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ практически все расщепленные уровни $4f$ попадают в зону проводимости, что приводит к значительному уширению линий, которые накладываются на широкие полосы поглощения, связанные с PC^+ центрами. Действительно, расстояние между основным состоянием $4f5d$ и дном зоны прово-

димости оценивается в 1.6 эВ в $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{2+}$ и 1.3 эВ в $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{2+}$ [20, 21]. Соответственно, если предположить, что энергетическое положение расщепленных состояний $4f$ слабо зависит от матрицы, так как f -оболочка экранирована, то следующая группа полос поглощения $5d4f\text{-}4f^2$ должна попадать в зону проводимости

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы спектры поглощения облученных кристаллов ЩЗФ, активированных трехвалентными ионами церия и празеодима. После облучения в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$, $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ образуются двухвалентные ионы празеодима. При этом Pr^{2+} наиболее стабилен в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}$ – такие центры эффективно наводятся и не разрушаются даже при комнатных температурах. В кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ ионы Pr^{2+} образуются при облучении только при низких температурах.

При облучении кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{3+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ при температуре 80 К помимо фотохромных центров в спектрах поглощения наблюдаются узкие линии в ИК области спектра, связанные с ионами Ce^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons, 2006.
2. McClure D., Kiss Z. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 3251.
3. Dorenbos P. // J. Phys.: Cond. Matt. 2003. V. 15. P. 2645.
4. Shendrik R., Radzhabov E. // IEEE TNS. 2012. V. 59. P. 2089.
5. Shendrik R., Radzhabov E., Nagirnyi V. // IOP Conf. Series: Mat. Sci Eng. 2010. V. 15. P. 012083.
6. Shendrik R.Y., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I. // Rad. Meas. 2013. V. 56. P. 58.
7. Shendrik R.Y., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I. // Techn. Phys. Lett. 2013. V. 39. № 7. P. 587.
8. Alig R.C., Kiss Z.J., Brown J.P., McClure D.S. // Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 276.
9. Sizova T., Radzhabov E. // IEEE TNS 2012. V. 59. P. 2098.
10. Visser R., Andriessen J., Dorenbos P., Van Eijk C.W.E. // J. Phys.: Cond. Matt. 1993. V. 5. P. 5887.
11. Shendrik R.Y., Radzhabov E.A. // IEEE TNS. 2010. V. 57. № 3. P. 1295.
12. Egranov A.V., Radzhabov E.A. Spectroscopy of oxygen and hydrogen defects in alkali halide crystals. Nauka: Novosibirsk, 1992. 159 p.
13. Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Субанакоев А.К., Паклин А.С., Бобина Н.С., Мясникова А.С., Шендрик Р.Ю. // Опт и спектр. 2011. Т. 111. № 3. С. 442.

14. *Sushko P.V., Shluger A.L., Catlow C.R.A.* // Surf. Sci. 2000. V. 450. № 3. P. 153.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03 (Revision E.1). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
16. *Mysovsky A.S., Sushko P.V., Radzhabov E.A., Reichling M., Shluger A.L.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 064133.
17. *Myasnikova A., Radzhabov E., Mysovsky A.* // IEEE TNS. 2012. V. 59. № 5. P. 2065.
18. *Мясникова А.С., Мысовский А.С., Раджабов Е.А.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 3. С. 445.
19. *Weakliem H.A., Anderson C.H., Sabisky E.S.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 4354.
20. *Johnson K.E., Sandoe J.* // J. Chem. Soc. Am. 1969. P. 1694.
21. *Pedrini C. et al.* // J. Physique. 1981. V. 42. P. 323.