
 XV МЕЖДУНАРОДНЫЙ
 ФЕОФИЛОВСКИЙ СИМПОЗИУМ

УДК 535.34

УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ПЕРЕХОДОВ $4f^n-4f^{n-1}5d$ ИОНОВ Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ CdF_2

© 2014 г. Е. А. Раджабов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия
 Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия

E-mail: eradz@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 18.11.2013 г.

Исследована структура спектров поглощения ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} в области переходов $4f-5d$. При низких температурах в спектрах поглощения появляется слабо выраженная структура в отличие от узколинейчатых спектров в кристаллах фторидов Ca, Sr, Ba. Спектры Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} в CdF_2 можно рассматривать как на $60-75 \text{ см}^{-1}$ уширенные спектры поглощения этих ионов в щелочно-земельных фторидах. Уширение связано с автоионизацией электрона с локального уровня $5d(e_g)$ на энергетически вырожденные состояния зоны проводимости кристалла CdF_2 .

DOI: 10.7868/S0030403414050213

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия переходов $f-d$ редкоземельных ионов в кристаллах остается относительно слабо изученной областью оптической спектроскопии. Орбитали $5d$ значительно более диффузны, чем орбитали $4f$, и их взаимодействие с решеткой окружающего кристалла значительно сильнее. Вследствие этого спектры поглощения и возбуждения $4f^n-4f^{n-1}5d$ (далее просто $4f-5d$) состоят из бесфононных линий с широким колебательным крылом. Линейчатая структура наблюдается обычно на низкоэнергетическом краю. При смещении в сторону высоких энергий структура исчезает. Это приписывается уширению линий, связанному с взаимодействием высоких d -состояний с состояниями зоны проводимости той же энергии [1, 2]. Уширение линий $4f^n-4f^{n-1}5d$ трехвалентных редкоземельных ионов в кристаллах фтористого кадмия до сих пор не исследовалось.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы CdF_2 выращены в вакууме в графитовых тиглях методом Стокбаргера. Примесь редкоземельных трифторидов в концентрации 0.01, 0.1 или 1 моль % добавлялась в шихту [3].

Спектры поглощения измерены спектрофотометром Perkin-Elmer L950 при температуре около 8 К с использованием криорефрижератора Janis Research CCS-100/204N. Спектры поглощения кристаллов CdF_2 и щелочно-земельных фторидов с примесями Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} в области переходов

$4f-5d$ зарегистрированы с разрешением 0.1–0.05 нм при температуре около 8 К.

Край фундаментального поглощения у беспримесных кристаллов CdF_2 наблюдался около 200 нм при комнатной температуре, край поглощения смещался до 185 нм при температуре жидкого азота (рис. 1а). Поглощение для разрешенных переходов $4f-5d$ измерено только для ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} . Полосы поглощения $4f-5d$ других редкоземельных ионов в CdF_2 (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) попадают в область длин волн менее 180 нм и не могут быть зарегистрированы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При комнатной температуре в спектрах поглощения $\text{CdF}_2 - 0.1\% \text{ CeF}_3$ наблюдалась полоса поглощения с максимумом при 307 нм. Близкие по положению полосы наблюдались также в других щелочно-земельных фторидах. Полосы обусловлены переходами с основного уровня $4f^1$ на уровень $5d(e_g)$ в ионе Ce^{3+} . При понижении температуры проявляется структура полосы (рис. 1). Структура длинноволновой полосы Ce^{3+} в CdF_2 выражена в значительно меньшей степени, чем в других щелочно-земельных фторидах. При низких температурах за счет сдвига края фундаментального поглощения в сторону меньших длин волн проявляется также полоса поглощения около 195 нм. Подобно другим щелочно-земельным фторидам [4–7] эта полоса обусловлена переходами $4f-5d(t_{2g})$ в Ce^{3+} . При низких температурах более отчетливо видна слабая полоса поглощения

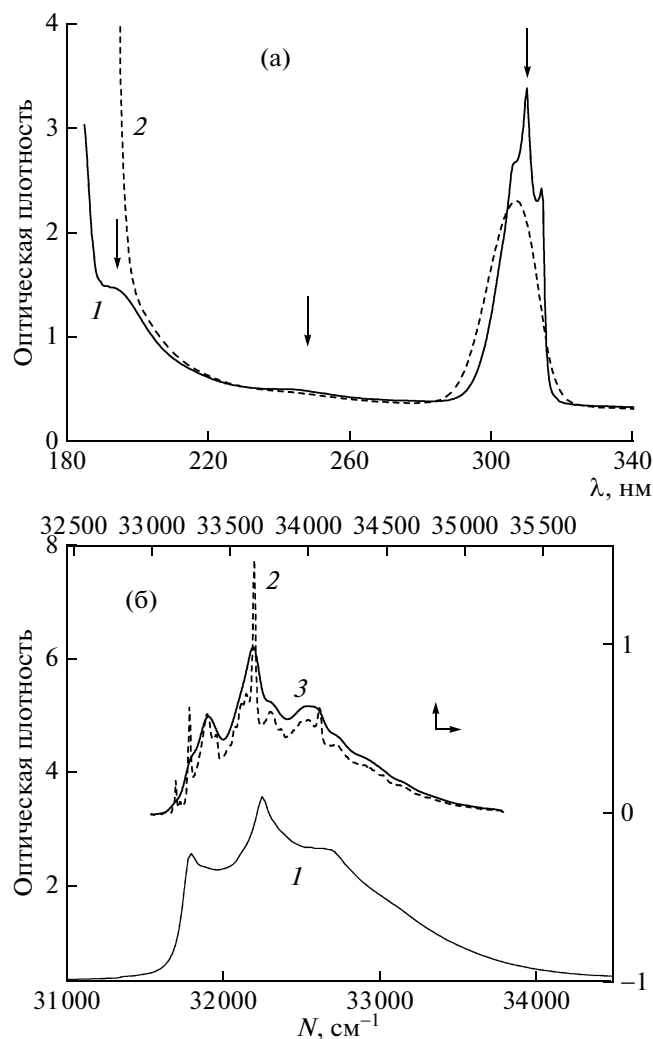


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов $\text{CdF}_2 - 0.1\% \text{CeF}_3$ при 7.7 К (а – 1, б – 1), 270 К (а – 2) и $\text{SrF}_2 - 0.1\% \text{CeF}_3, \text{NaF}$ при 13 К (б – 2, 3). Кривая (б – 3) получена уширением спектра (б – 2) гауссовым фильтром с полушириной 75 см^{-1} . Максимумы кривых смещены по оси абсцисс для того, чтобы показать подобие кривых.

около 247 нм (рис. 1а). Полоса поглощения в Ce^{3+} в этой области в щелочно-земельных фторидах увеличивается в ряду от BaF_2 к CaF_2 , а также значительно увеличивается с ростом концентрации церия [8]. При добавлении вместе с церием и примеси щелочного металла (NaF , KF) компенсация избыточного заряда Ce^{3+} осуществляется достаточно удаленным ионом щелочного металла, что приводит к образованию кубических ионов Ce и отсутствию полосы около 250 нм в CaF_2 [7] и SrF_2 [9].

Подобно цериевым спектрам в щелочно-земельных фторидах полосы при 247 и 195 нм в CdF_2 не имеют тонкой структуры. Полоса около 190 нм в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 состоит из

трех полосок, две из которых обусловлены спин-орбитальным взаимодействием (две разные ориентации спина электрона относительно орбитального момента). Причина появления третьей полосы непонятна [4, 8]. В кристаллах CdF_2 такого расщепления не наблюдается (рис. 1а), очевидно, вследствие близости края фундаментального поглощения.

Тонкая структура длинноволновой полосы поглощения ионов Ce^{3+} в CdF_2 показана на рис. 1б одновременно со спектром кубических Ce^{3+} -центров в SrF_2 . На спектре CdF_2 отчетливо видны три полоски с расстоянием около 450 см^{-1} между ними. Узкие бесфононные линии кубических центров Ce^{3+} измерены ранее в CaF_2 (расстояние 430 см^{-1}) [8], SrF_2 (410 см^{-1}) [9] и BaF_2 (396 см^{-1}). Повторение бесфононной линии объясняется в терминах образования локальных мод, охватывающих центральный ион церия и его восемь ближайших соседей [7]. Такое объяснение соответствует уменьшению частот в ряду $\text{CdF}_2, \text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$, наблюдаемому в эксперименте. В самом деле, в этом ряду расстояние между центральным ионом церия и ближайшими соседями увеличивается (так как увеличивается постоянная решетки), и соответственно должны уменьшаться локальные колебательные частоты фрагмента CeF_8 . С другой стороны, наблюдаемый порядок нельзя объяснить в терминах возмущения кристаллических фононов примесным ионом, так как порядок уменьшения частот продольных оптических фононов другой. Частоты продольных оптических колебаний при 300 К в $\text{CaF}_2, \text{CdF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$ равны 474, 404, 382, 330 см^{-1} соответственно [10].

Наложение гауссова фильтра с полушириной 75 см^{-1} делает спектр поглощения $\text{SrF}_2 - \text{Ce}$ похожим на спектр $\text{CdF}_2 - \text{Ce}$ (рис. 1б).

В кристаллах $\text{CdF}_2 - 0.01\% \text{PrF}_3$ наблюдается ряд полос поглощения, среди которых выделяются три двойные линии с расстоянием около 160 см^{-1} (рис. 2). Спектр поглощения достаточно сложен, однако основные детали спектра поглощения у $\text{CdF}_2 - \text{Pr}$ и у $\text{BaF}_2 - \text{Pr}$ схожи. В спектре поглощения $\text{BaF}_2 - \text{Pr}$ наблюдается ряд узких линий. В спектре поглощения $\text{CdF}_2 - \text{Pr}$ линии значительно шире (рис. 2). Форма спектра поглощения $\text{CdF}_2 - \text{Pr}$ для концентрации PrF_3 0.01 и 0.1 моль % одинакова, что указывает на отсутствие склонности к агрегации ионов празеодима в CdF_2 . Полуширина наиболее отчетливых первых двух линий в спектре поглощения $\text{CdF}_2 - \text{Pr}$ составляет около 70 см^{-1} .

Спектры поглощения ионов Tb^{3+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов, представленные на рис. 2, показывают хорошо выраженную ли-

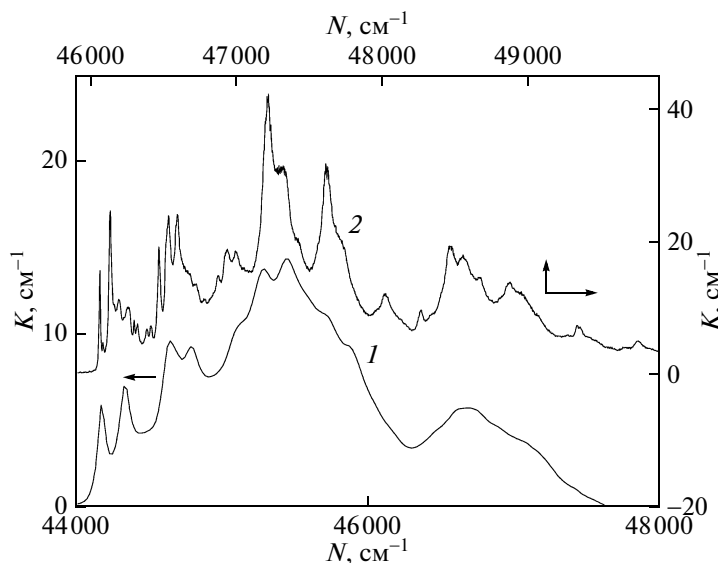


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов $CdF_2-0.01\% PrF_3$ при 7.5 К (1) и $BaF_2-0.01\% PrF_3$ при 6.5 К (2). Спектр кристалла BaF_2 смещен по оси абсцисс для удобства сравнения.

нейчатую структуру в кристаллах CaF_2 и менее выраженную структуру в кристаллах SrF_2 и BaF_2 .

Спектр поглощения ионов Tb^{3+} в CdF_2 показан на рис. 3. В спектре наблюдаются, по крайней мере, три полосы поглощения с расстоянием около 450 см^{-1} между ними. По форме спектр поглощения Tb^{3+} очень похож на спектр Ce^{3+} в CdF_2 (рис. 3 и рис. 1). Следовательно, частоты локальных колебаний кластеров TbF_8 и CeF_8 в CdF_2 одинаковы. Уширение линий спектра поглощения кристаллов $BaF_2-0.01\%TbF_3$ делает его похожим на спектр кристаллов CdF_2-Tb (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ

Принципиальная разница между измеренными $4f-5d$ -спектрами поглощения редкоземельных ионов в CdF_2 и в щелочно-земельных фторидах в том, что спектры в CdF_2 не содержат узких линий. Спектры поглощения ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов на длиноволновом краю состоят из набора узких линий. Спектры CdF_2 и щелочно-земельных фторидов с примесями Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} становятся похожими при уширении линий в кристаллах щелочно-земельных фторидов гауссовым фильтром с шириной полосы $60-75\text{ см}^{-1}$. Само по себе уширение линий поглощения не является доказательством того, что уровень, на который происходит переход, находится в зоне проводимости. Уширение возникает также вследствие неомогенности кристалла, например, при введении примесей. Более того, процесс автоионизации в зону проводимости может иметь место только в случае, если взаимодействие между локальными возбужден-

ными состояниями и континуумом зоны проводимости велико. Так, например, уширение переходов $4f-4f$ в Eu^{2+} , попадающих в зону проводимости BaF_2 , не происходит [2]. Для d -состояний редкоземельных ионов, попадающих в зону проводимости, резонанс Фано наблюдается. Однако вследствие того, что вероятность перехода на локальные состояния значительно превышает вероятность перехода на непрерывные состояния зоны проводимости, наблюдается только симметричное лорцево уширение вместо известного асимметричного профиля Фано, который наблюдается при сравнимых вероятностях переходов [2]. Уширение уровней за счет автоионизации для Eu^{2+} , Sm^{2+} в BaF_2 по отношению к линейчатому спектру в SrF_2 оценено в $200-210$ [2, 11] и 130 см^{-1} [1] соответственно. Линейчатый спектр Eu^{2+} в CaF_2 при уширении 75 см^{-1} , что близко к полученным нами значениям для ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} в кристаллах фтористого кадмия, делает его весьма похожим на спектр поглощения в CdF_2 [12].

Линии поглощения ионов Tb^{3+} сильно уширяются в ряду кристаллов $CaF_2-SrF_2-BaF_2$. Следовательно, положение уровня $5d(e_g)$ иона Tb^{3+} становится очень близким к дну зоны проводимости в кристаллах SrF_2 , BaF_2 . В то же время по оценкам уровень $5d(e_g)$ иона Tb^{3+} в CaF_2 и BaF_2 должен находиться ниже дна зоны проводимости на 2.1 эВ [13] и 1.2 эВ [14] соответственно. Различие вызвано тем, что в простой модели [13, 14] не учитывается обменное взаимодействие. В недавней работе [15] обменное взаимодействие учтено при оценках положений уровней редкоземельных

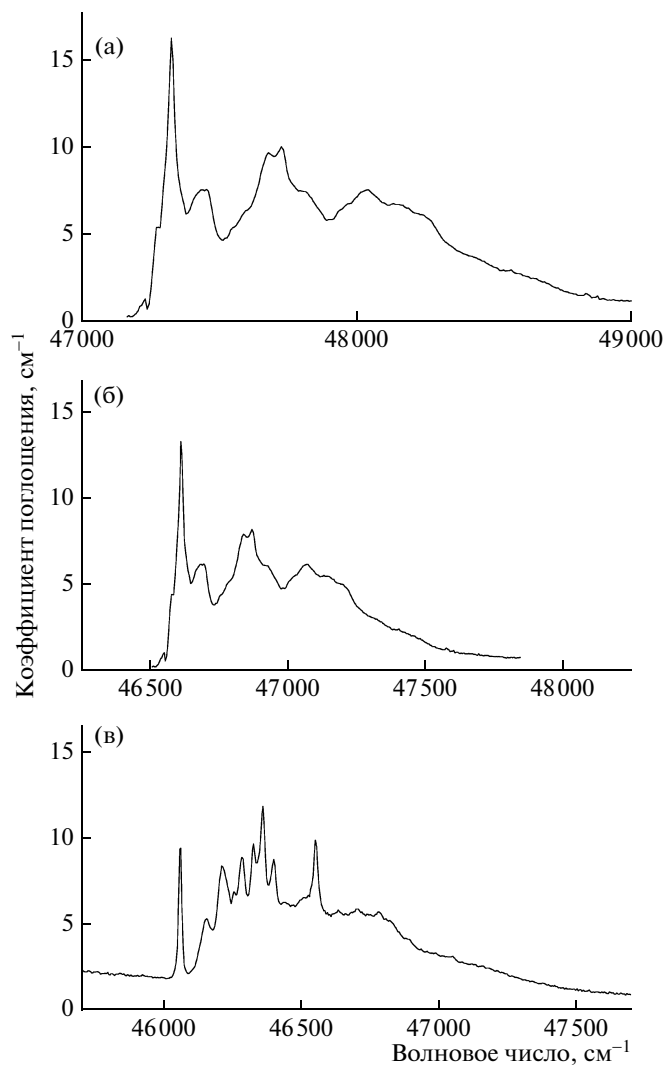


Рис. 3. Спектры поглощения ионов Tb^{3+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов: а – $BaF_2 - 0.01\% TbF_3$, 8.1 К; б – $SrF_2 - 0.01\% TbF_3$, 7.9 К; в – $CaF_2 - 0.01\% TbF_3$, 8.1 К.

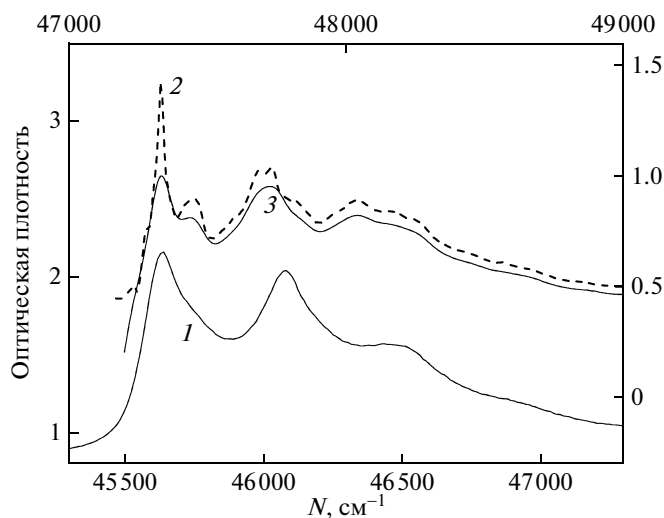


Рис. 4. Спектры поглощения $CdF_2 - 0.01\% TbF_3$ при 8.4 К (1) и $BaF_2 - 0.01\% TbF_3$ при 8.1 К (2). На кривой 3 изображен спектр 2, уширенный с помощью 60 см^{-1} гауссова фильтра.

ионов в LaF_3 , La_2O_3 . Обменное взаимодействие приводит к тому, что редкоземельные ионы с числом электронов больше 7 в возбужденном состоянии $4f^{n-1}5d$ могут находиться в наинизшей по энергии конфигурации с высоким спином (HS) и в конфигурации с низким спином (LS). Различие по энергии между состояниями почти линейно уменьшается от 1 эВ для Tb^{3+} до 0.3 эВ для Lu^{3+} [15]. Поскольку основное состояние $4f^n$ является низкоспиновым, то разрешены переходы $4f^n-4f^{n-1}5d$ (LS). С учетом поправки примерно в 1 эВ становится понятно, что и в модели [13–15] состояние $4f^75d$ (LS) иона Tb^{3+} в решетке BaF_2 , SrF_2 находится близко к дну зоны проводимости, и переходы на него будут уширены, что и наблюдалось нами (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Уровень $5d(e_g)$ ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} в CdF_2 существенно выше дна зоны проводимости, и наблюдаемое уширение $4f^n-4f^{n-1}5d(e_g)$ линий поглощения вызвано автоионизацией электрона с уровня $5d(e_g)$ на вырожденные по энергии состояния зоны проводимости кристалла фтористого кадмия.

Наблюдаемое уширение линий переходов $4f^8-4f^75d$ ионов Tb^{3+} в ряду $CaF_2-SrF_2-BaF_2$ обу-

словлено приближением уровня $5d(e_g)$ (LS) к дну зоны проводимости, что приводит к автоионизации электрона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller R.L., McClure D.S. // J. Luminesc. 1990. V. 45. № 16. P. 354.
2. Dujardin C., Moine B., Pedrini C. // J. Luminesc. 1993. V. 54. № 5. P. 259.
3. Раджабов Е.А., Просекина Е.А. // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. № 3. С. 427.
4. Manthey W.J. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 4086.
5. Pack D.W., Manthey W.J., McClure D.S. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40 P. 9930.
6. Pack D.W., Manthey W.J., McClure D.S. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 3494.
7. van Pieterse L., Reid M.F., Wegh R.T., Soverna S., Meijerink A. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 045113.
8. Loh E. // Phys. Rev. 1967. V. 154. № 2. P. 270.
9. Radzhabov E., Kurobori T. // J. Phys.: Cond. Matt. 2004. V. 16. P. 1871.
10. Denham P., Field G.R., Morse P.L.R., Wilkinson G.R. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1970. V. 317. P. 55.
11. Fuller R.L., McClure D.S. // J. Luminesc. 1987. V. 38. P. 193.
12. Godlewski M., Hommel D., Langer J., Przybyliska H. // J. Luminesc. 1981. V. 24–25. Part 1. P. 217.
13. Dorenbos P. // J. Luminesc. 2004. V. 108. P. 301.
14. Родный П.А., Ходюк И.В., Стрыганюк Г.Б. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 9. С. 1578.
15. Dorenbos P. // J. Luminesc. 2013. V. 135. P. 93.