

УДК 535.34

ДВУХВАЛЕНТНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ Pr, Sm, Ho, Er, Tm, Yb В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

© 2017 г. Т. Ю. Сизова^{1*}, В. Ю. Веслополова², Р. Ю. Шендрик^{1,2}, А. В. Егранов^{1,2},
Е. А. Раджабов^{1,2}, А. А. Шалаев^{1,2}

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: sizova@igc.irk.ru

Представлены результаты исследования спектров поглощения радиационно-окрашенных кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных трехвалентными ионами Pr, Sm, Ho, Er, Tm, Yb. Показано, что ионизирующее излучение восстанавливает примесные ионы до двухвалентного состояния. Температурная устойчивость двухвалентных RE-ионов в кристаллах в радиационно-окрашенных CaF_2 коррелирует с химической стабильностью соединений с двухвалентными RE-ионами. В радиационно-окрашенном при комнатной температуре кристалле CaF_2 -Pr, нагретом до температуры 200 °С, создаются фотохромные центры.

DOI: 10.7868/S0367676517090095

ВВЕДЕНИЕ

Оптические свойства кристаллических материалов, активированных редкоземельными ионами, определяются валентностью примесного иона. Ионы редких земель входят в кристаллы щелочно-земельных фторидов (ЩЗФ) как правило, в трехвалентном состоянии. При внешнем воздействии на кристаллы (облучение ионизирующим излучением или нагрев в парах металла (аддитивное окрашивание)) редкоземельные элементы могут восстанавливаться до двухвалентного состояния [1–3]. Элементы Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu, имеющие низкий третий потенциал ионизации, образуют фотохромные центры в радиационно- и аддитивно-окрашенных кристаллах CaF_2 , SrF_2 [4–6]. Такие кристаллы могут быть использованы в качестве голографических сред [7].

Исследование влияния различных условий на стабильность валентности примесных ионов или на изменение их валентности при внешнем воздействии представляет не только прикладной, но и фундаментальный интерес.

Ранее нами были исследованы оптические свойства и термическое разрушение наведенных центров в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu [4, 5]. В настоящей работе представлены результаты исследований спектров поглощения в температурном диапазоне 300–900 К двухвалентных ионов Pr, Sm, Ho, Er,

Tm, Yb в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы фторидов выращивались методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме. Несколько процентов CdF_2 добавлялось в сырье для очистки от примеси кислорода. Концентрация примеси фторидов лантаноидов (PrF_3 , SmF_3 , HoF_3 , ErF_3 , TmF_3 , YbF_3) в шихте была 0.01, 0.1 и 0.3 мол.%. Спектры поглощения в области 190–2000 нм измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950. Радиационное облучение производилось с помощью рентгеновской трубки БХВ-12 при напряжении 25 кВ и токе 20 мА в течение 30 мин. Образцы размещались непосредственно на выходном окне рентгеновской трубки и они окрашивались с двух сторон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием рентгеновского излучения при комнатной температуре в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных трехвалентными редкоземельными ионами, происходит частичное восстановление ионов RE^{3+} до двухвалентного состояния RE^{2+} . Интенсивные полосы поглощения двухвалентных редкоземельных ионов (Sm, Ho, Er,

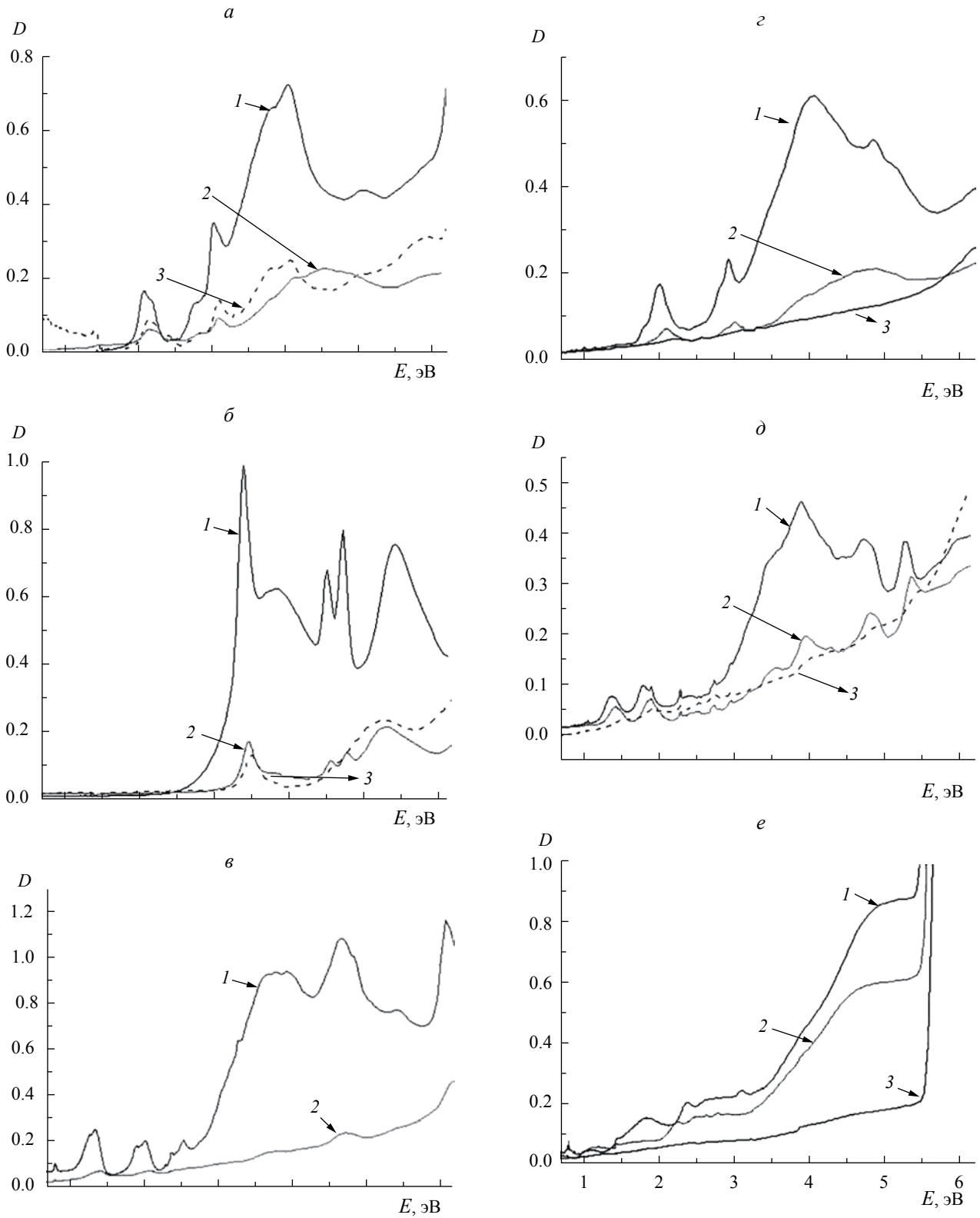


Рис. 1. Спектры поглощения радиационно-окрашенных при комнатной температуре кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных трехвалентными ионами Tm, Yb, Er, Sm, Ho, Pr: *a* – 1 – CaF_2 -Tm, 2 – SrF_2 -Tm, 3 – BaF_2 -Tm; *б* – 1 – CaF_2 -Yb, 2 – SrF_2 -Yb, 3 – BaF_2 -Yb; *в* – 1 – CaF_2 -Er, 2 – SrF_2 -Er; *г* – 1 – CaF_2 -Sm, 2 – SrF_2 -Sm, 3 – BaF_2 -Sm; *д* – 1 – CaF_2 -Ho, 2 – SrF_2 -Ho, 3 – BaF_2 -Ho; *е* – 1 – CaF_2 -Pr, 2 – SrF_2 -Pr, 3 – BaF_2 -Pr. Спектры измерены при комнатной температуре.

TmYb, Pr) лежат в видимой и УФ-областях спектра (рис. 1) [2, 3]. Также при радиационном окрашивании кристаллов параллельно с RE^{2+} -центрами идет образование дырочных F_3^- - и $(F_2^-)_{ii}$ -центров [8, 9].

Дырочные центры

$(F_2^-)_{ii}$ -центры в кристаллах ШЗФ представляют собой дырку, локализованную на межузельных ионах фтора, ориентированных по оси [110] [9]. F_3^- -центры представляют собой цепочку из трех фторов (два находятся в анионных узлах, один – в междоузлии), ориентированных по оси [111] [8]. Полосы поглощения дырочных центров лежат в области 4.1 эВ ($(F_2^-)_{ii}$ -центры) [9] и 6.2 эВ (F_3^- -центров) [8] и маскируются сильными полосами двухвалентных ионов RE^{2+} . Определение положения полос поглощения дырочных центров в кристаллах ШЗФ проводилось вычитанием спектров поглощения кристаллов, облученных рентгеновским излучением, из спектров аддитивно окрашенных кристаллов [8, 9]. При аддитивном окрашивании наблюдается образование электронных центров, в то время как радиационное окрашивание создает и электронные, и дырочные центры. Также положение полосы поглощения одинаково для кристаллов ШЗФ, активированных различными редкоземельными ионами [8, 10] в отличие от полос поглощения RE^{2+} , которое различается для разных элементов.

Двухвалентные редкоземельные ионы

Спектры двухвалентных редкоземельных ионов (Sm, Ho, Er, TmYb, Pr) в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 характеризуются серией широких полос поглощения в видимой и УФ-области и обусловлены разрешенными переходами в смешанную $4f-5d$ -оболочку [3, 8, 11–13, 14].

Сдвиг полос поглощения в высокоэнергетическую область в ряду CaF_2 - SrF_2 - BaF_2 обусловлен действием кристаллического поля [15]. В кристаллах CaF_2 наблюдается более эффективное образование наведенных центров по сравнению с кристаллами SrF_2 и BaF_2 , активированных теми же примесями, что может быть связано с увеличением плотности кристаллов в ряду CaF_2 - SrF_2 - BaF_2 . В спектрах кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных празеодимом помимо полос поглощения переходов в ионах Pr^{2+} в области 1–5 эВ наблюдается интенсивное поглощение в области 6 эВ, обусловленное переходами $4f-5d$ в Pr^{3+} -ионах [16].

На рис. 2 показаны кривые термического разрушения наведенных центров в окрашенных кристаллах CaF_2 -Sm. В спектре поглощения после радиационного окрашивания при комнатной температуре кристаллов CaF_2 - Sm^{3+} наблюдаются полосы

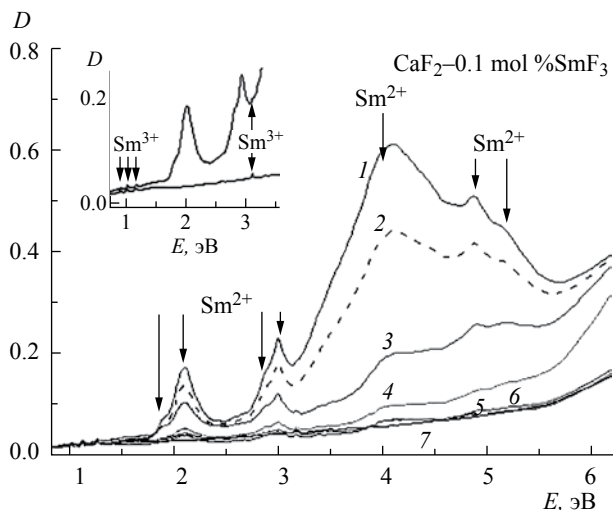


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла CaF_2 - SmF_3 , измеренные после радиационного окрашивания при комнатной температуре (1), после нагревания окрашенного кристалла до: 50 °C (2), до 100 °C (3), до 300 °C (4), до 350 °C (5), до 550 °C (6), до 700 °C (7). Спектры измерены при комнатной температуре.

$4f^6-4f^55d^1$ -переходов Sm^{2+} [11]. При нагревании кристаллов до 100 °C наблюдается спад поглощения в области 4 эВ, что обусловлено разрушением $(F_2^-)_{ii}$ -центров [9]. Полоса поглощения F_3^- -центров (максимум полосы поглощения около 6 эВ) является более термически устойчивой и разрушается одновременно с полосами поглощения Sm^{2+} . Центры Sm^{2+} в кристаллах CaF_2 оказались наиболее термически устойчивы из всех исследуемых двухвалентных ионов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , и разрушились при нагревании кристалла до температуры около 700 °C.

При нагревании кристаллов ШЗФ, активированных Ho, Er, Tm и Yb, разрушение наведенных рентгеновским излучением центров, наблюдалось подобно описанному выше для кристаллов CaF_2 -Sm. Температуры разрушения Ho^{2+} , Er^{2+} , Tm^{2+} и Yb^{2+} указаны в таблице.

Таблица. Температура преобразования $RE^{2+} \rightarrow RE^{3+}$ при нагревании радиационно-окрашенных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , °C

	Sm	Nd	Tm	Yb	Ho	Er	Pr
CaF_2	700	570	500	500	350	300	240 (Pr^{2+}) 300 (PC центры?)
SrF_2	600	520	400	250	200	250	100
BaF_2	300	470	300	200	100	Не наводятся	100

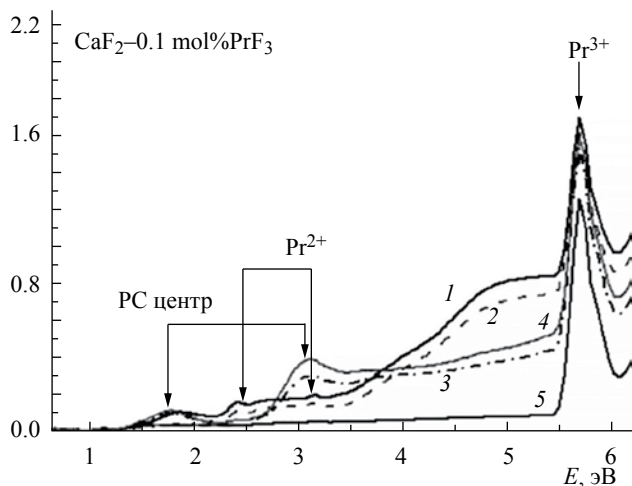


Рис. 3. Спектры поглощения кристалла $\text{CaF}_2\text{-PrF}_3$, измеренные после радиационного окрашивания при комнатной температуре (1), после нагревания окрашенного кристалла до 100 °C (2), после нагревания окрашенного кристалла до 200 °C (3), после нагревания окрашенного кристалла до 250 °C (4), после нагревания окрашенного кристалла до 300 °C (5). Спектры измерены при комнатной температуре.

На рис. 3 показаны кривые термического разрушения облученных кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Pr}$.

При нагревании окрашенного кристалла до температуры 200 °C наблюдается изменение спектра поглощения. Появляется полоса поглощения при 3 эВ, а также наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения при 1.9 эВ в низкоэнергетическую область. При дальнейшем нагревании кристалла наблюдается разрушение измененного спектра поглощения. Все полосы разрушаются при нагревании до температуры 300 °C. Изменение спектра поглощения сопровождается изменением окраски кристалла. После облучения кристалл приобретает серую окраску, которая при нагревании становится зеленой. Подобное изменение окраски кристалла и его спектров поглощения наблюдается при образовании фотохромных центров окраски (РС-центров) в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2 , активированных Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu [4, 5]. В данных исследованиях также было показано, что РС-центры в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2 разрушаются при температурах 300–350 °C. Ранее в работе Hayes [16] сообщалось, что ионы трехвалентного Pr при воздействии на кристалл CaF_2 ионизирующего излучения могут как восстанавливаться до двухвалентного состояния, так и участвовать в формировании фотохромных центров. Однако экспериментальных результатов исследования РС центров в данных кристаллах не приводилось. Также в имеющихся обзорах [2, 6] было показано, что радиационное окрашивание

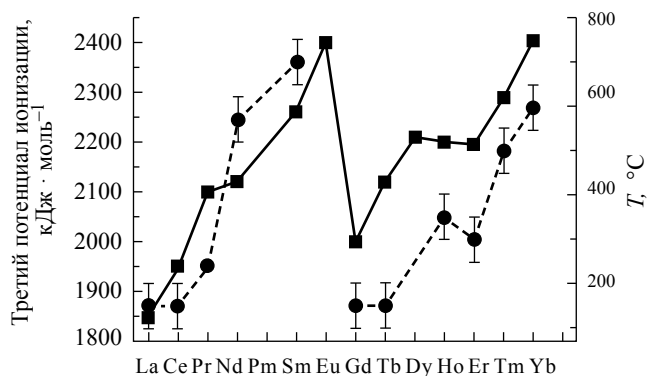


Рис. 4. Сравнение температуры окисления двухвалентных редкоземельных ионов в кристаллах CaF_2 и их третьего потенциала ионизации [17].

из электронных центров создает только двухвалентные ионы Pr^{2+} .

Фотохромный эффект в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Pr}$ в настоящей работе не изучался, как и исследование термического разрушения спектров поглощения наведенных центров в температурном диапазоне 80–300 К. Эти вопросы планируется обсудить в последующих работах. Однако характер изменения спектров поглощения при нагревании кристалла, а также температура разрушения наведенных полос поглощения позволяют предположить, что полосы поглощения с максимумами 3 эВ и 1.7 эВ принадлежат РС-центрам. В спектрах кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Pr}$ и $\text{BaF}_2\text{-Pr}$ не наблюдается появление новых полос при нагревании кристаллов. При температуре 100 °C происходит разрушение полос поглощения, наведенных при радиационном окрашивании.

Окисление редкоземельных ионов до трехвалентного состояния при нагревании радиационно-окрашенных кристаллов наблюдается при различных температурах (таблица). Из таблицы видно, что температура окисления редкоземельных ионов различается для разных элементов.

На рис. 4 представлено сравнение температуры окисления двухвалентных редкоземельных ионов в кристаллах CaF_2 и их третьего потенциала ионизации [17]. Известно, что ионы с более высоким третьим потенциалом ионизации являются более стабильными в двухвалентном состоянии [17]. Температуры окисления ионов La, Ce, Gd, Tb определены нами ранее при исследовании фотохромных центров в кристаллах CaF_2 [2, 5]. Из сопоставления данных кривых видно, что процесс окисления редкоземельных ионов при нагревании кристаллов CaF_2 происходит при более высоких температурах для ионов с наиболее высоким третьим потенциалом ионизации (Sm, Nd, Tm, Yb, Er), которые вместе с тем образуют

устойчивые двухвалентные соединения. Температурная устойчивость двухвалентных RE-ионов в кристаллах в радиационно-окрашенных CaF_2 коррелирует с химической стабильностью соединений с двухвалентными RE-ионами. Изменение валентности иона редкоземельного элемента сопровождается разрушением дырочных центров, которые создаются совместно с двухвалентными ионами при облучении кристаллов. Таким образом, при нагревании до определенной температуры имеет место рекомбинация дырочного центра и двухвалентного редкоземельного иона.

Для ионов с наименьшим третьим потенциалом ионизации (La, Ce, Gd, Tb) этот процесс наблюдается при более низких температурах и сопровождается образованием фотохромных центров. В этом случае возможны два механизма окисления двухвалентного редкоземельного иона: 1) перенос электрона с двухвалентного редкоземельного иона на ионизированный фотохромный центр с образованием фотохромных центров; 2) рекомбинация двухвалентного редкоземельного иона с дырочным центром. На основании того, что температуры преобразования ионизированных фотохромных центров и окисления двухвалентных редкоземельных ионов совпадают, можно сделать вывод о том, что первый предложенный механизм окисления более вероятен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При радиационном окрашивании кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов, наблюдается образование двухвалентных примесных ионов а также дырочных F_3^- - и $(\text{F}_2^-)_i$ -центров.

Двухвалентные ионы самария в радиационно-окрашенных кристаллах ШЗФ оказались наиболее термически устойчивыми.

Температурная устойчивость двухвалентных RE-ионов в кристаллах в радиационно-окрашенных CaF_2 коррелирует с химической стабильностью соединений с двухвалентными RE-ионами.

В спектрах поглощения кристаллов CaF_2 -Pr обнаружены полосы поглощения фотохромных центров.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-02-06514 и 15-02-06666).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McClure D.S., Kiss Z. // J. Chem. Phys. 1963. 19. P. 3251.
2. Merz J.I., Pershan P.S. // Phys. Rev. 1967. 162. P. 217.
3. Архангельская В. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1967. С. 509.
4. Bugaenko (Sizova) T., Radzhabov E., Ivashechkin V. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. P. 1671.
5. Sizova T., Radzhabov E. // IEEE Transact. on Nucl. Sci. 2012. P. 592098.
6. Catlow C. R.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. 12. P. 969.
7. Shechulin A. S. et al. // JOSA B. 2014. 31.2. P. 248.
8. Radzhabov E. // Opt. and Spectroscopy. 2016. V. 120 (1). P. 123.
9. Физура П.В., Непомнящих А.И., Раджабов Е.А. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 65, Вып. 4. С. 940.
10. Sizova T., Radzhabov E., Shendrik R., Egranov A., Shalaev A. // Radiation Measurements. 2016. Т. 90. С. 68.
11. Wood D. L., Kaiser W. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 2079.
12. Lankchmanan A. R., Tiwari S. S. // Radiation Protection Dosimetry. 1993. V. 47. 1/4. P. 243.
13. Weakliem H. A., Kiss Z. J. // Phys. Rev. 1967. V. 157. № 2. P. 277.
14. Kaczmarek S. M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G., Leniec G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 3771.
15. Radzhabov E., Nepomnyashchikh A. // Solid State Commun. 2008. V. 146. P. 376.
16. Hayes W., Stoneham A. Crystals with fluorite structure. Electronic, vibrational, and defect properties / Ed. W. Hayes. Oxford: Clarendon press, 1974. 448 p.
17. Meyer G. The divalent state in solid rare earth metal halides. // The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications / Ed. D. A. Atwood. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2012. P. 1–13.