

КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

© А.В.Прокофьев, В.Ассмус*, А.И.Шельх,
И.А.Смирнов, Б.Т.Мелех

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Physikalisches Institut, J.W.Goethe Universität,

Frankfurt a.M. 60054 Germany

(Поступила в Редакцию 24 апреля 1996 г.)

Кристаллы диоксида циркония, стабилизированные окисью иттрия, допировались небольшими количествами (0.5%) окислов редкоземельных элементов Ln_2O_3 . По оптическим характеристикам ZrO_2 и Ln_2O_3 относятся к широкозонным материалам. Энергия края поглощения $E_g(\text{ZrO}_2) = 4.15 \text{ eV}$. Энергия края поглощения оксидов Ln_2O_3 зависит от порядкового номера лантаноида. Пределы изменения этой величины таковы, что $E_{g \text{ min}}(\text{Ln}_2\text{O}_3) < E_g(\text{ZrO}_2)$, а $E_{g \text{ max}}(\text{Ln}_2\text{O}_3) > E_g(\text{ZrO}_2)$. По спектрам пропускания света исследовано влияние небольших добавок десяти окислов редкоземельных элементов на особенности края фундаментального поглощения ZrO_2 . Эти особенности наблюдались в том случае, когда $E_g(\text{Ln}_2\text{O}_3) < E_g(\text{ZrO}_2)$. Рассмотрен возможный механизм этого явления.

Кристаллы диоксида циркония, стабилизированные окисью иттрия и допированные оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ), представляют интерес для ювелирной промышленности и в качестве лазерного материала. Редкоземельные ионы имеют целый набор оптических $f-f$ -переходов в видимой области, которые дают возможность получать кристаллы разных цветов и оттенков.

Спектры этих кристаллов в видимой области были ранее исследованы [1]. В данной работе анализируется влияние на край фундаментального поглощения этих кристаллов примесей оксидов РЗЭ в зависимости от порядкового номера лантаноида Z , т.е. в зависимости от степени заполнения $4f$ -оболочки.

Анализ закономерностей изменения свойств вдоль лантаноидного ряда позволяет выявить особенности, связанные со спецификой строения $4f$ -оболочки редкоземельного иона. Ранее анализ подобного рода был выполнен, в частности для соединений типа Ln_2X_3 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Были выявлены немонотонные зависимости ширины запрещенной зоны этих соединений от порядкового номера Z лантаноида [2,3]. Меньшие по сравнению с остальными соединениями РЗЭ величины запрещенной зоны наблюдались для соединений церия, празеодима и тербия,

а также для европия и иттербия (этот эффект наиболее ярко выражен для оксидного ряда Ln_2O_3). В этих работах предполагалось, что немонотонные изменения ширины запрещенной зоны объясняются переменным по лантаноидному ряду положением $4f$ -зоны относительно валентной или запрещенной зон. Сильные $4f-5d$ -оптические переходы в таких концентрированных системах, как Ln_2X_3 , определяют край фундаментального поглощения для $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$. Кристаллы диоксида циркония, допированные небольшими количествами оксидов РЗЭ, представляют интерес с этой точки зрения как разбавленные редкоземельные системы. Низкая концентрация оксидов РЗЭ в таких системах позволила бы более детально исследовать область вблизи края поглощения и выявить природу оптических переходов, определяющих край поглощения в концентрированных соединениях типа Ln_2O_3 .

Кристаллы стабилизированного диоксида циркония выращивались по методу прямого индукционного плавления в холодном тигле [4]. Кристаллизация проводилась на воздухе. Состав кристаллов был следующим: ZrO_2 — 88%, Y_2O_3 — 12%, редкоземельный оксид — около 0.5%. Были выращены монокристаллы, содержащие в качестве примеси оксиды La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er. Большинство этих кристаллов содержит редкоземельный ион в трехвалентном состоянии Ln^{3+} . Исключение могли составлять кристаллы, допированные Ce, Pr и Tb, которые, как известно, могут быть в оксидах как в трехвалентном, так и в четырехвалентном состоянии. Поэтому после выращивания такие кристаллы подвергались дополнительной обработке — отжигу в вакууме или водородной атмосфере. После этого кристаллы, допированные Pr и Tb, приобретали окраску, свойственную окраске трехвалентных ионов: зеленую для Pr и белую для Tb. На этом основании мы считаем, что все редкоземельные примеси в исследуемых кристаллах имели валентность РЗЭ, равную трем.

Пластинки, вырезанные из кристаллов, имели толщину 0.6–3.0 мм. Для большинства кристаллов пропускание в области прозрачности составляло 70–80%. Прозрачность кристаллов, содержащих оксид церия, была меньше, поэтому для их изучения брались более тонкие пластинки (0.15 мм).

Кроме особенностей, связанных с $f-f$ -переходами, спектры для большинства кристаллов подобны. Типичный для большинства допантов-оксидов РЗЭ спектр коэффициента поглощения представлен на рис. 1 спектром кристалла, допированного La. Спектры кристаллов, допированных церием, празеодимом и тербием, существенно отличаются. На рис. 1 представлены спектры кристалла ZrO_2 , допированного празеодимом, и спектры двух кристаллов с церием: восстановленного в вакууме при температуре 1000 °С и окисленного на воздухе. Два последних спектра в отличие от спектров других кристаллов содержат пик поглощения с энергией 2.7 eV и шириной около 0.7 eV. Для окисленного кристалла этот пик значительно ниже. После отжига в восстановительных условиях концентрация ионов Ce^{3+} возрастает, а концентрация ионов Ce^{4+} уменьшается. Ce^{4+} имеет пустую $4f$ -оболочку, а у иона Ce^{3+} она содержит один f -электрон. Следовательно, пик при $E = 2.7$ eV как в окисленном, так и в восстановленном кристаллах может быть объяснен оптическим переходом с $4f$ -уровней иона Ce^{3+} , а уменьшение его величины связано с уменьшением концентрации Ce^{3+} в окисленном кристалле. Поскольку $f-f$ -переход с такой энергией отсутствует для иона Ce^{3+} , то он может быть приписан

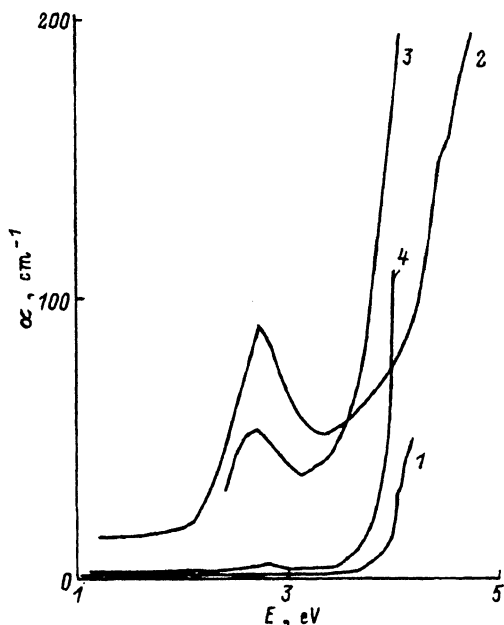


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения кристаллов $ZrO_2:Ln$.
 1 — $ZrO_2:La$, 2 — $ZrO_2:Ce$ (восстановленный), 3 — $ZrO_2:Ce$ (окисленный), 4 — $ZrO_2:Pr$.

$4f-5d$ -переходу. Край поглощения при $E \sim 4.2$ eV для восстановленного кристалла, вероятно, вызывается переходами из валентной зоны кристалла ($2p$ -состояния кислорода) в зону проводимости. По сравнению с окисленным кристаллом он сдвинут в сторону более высоких энергий.

Для всех кристаллов, допированных окислами РЗЭ, измеренные величины энергии края поглощения представлены на рис. 2. Для большинства кристаллов энергия края поглощения равна 4.1–4.2 eV, что

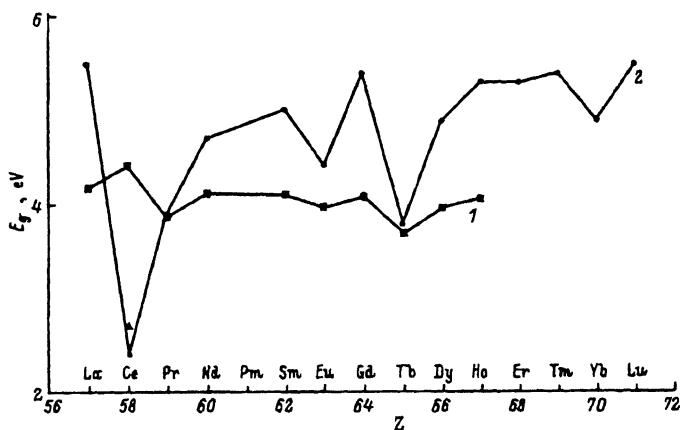


Рис. 2. Зависимость энергии края поглощения от порядкового номера РЗЭ для двух типов редкоземельных материалов.
 1 — для $ZrO_2:Ln$, 2 — для Ln_2O_3 . Энергия пика поглощения, обусловленного $4f-5d$ -переходами иона Ce^{3+} , для $ZrO_2:Ce$ отмечена треугольником.

практически не отличается от энергии края поглощения матрицы из диоксида циркония-иттрия. Однако наблюдаются минимумы на кривой для Pr и Tb. Таким образом, весьма малые добавки отдельных редкоземельных ионов приводят к заметным изменениям энергии края поглощения допированных кристаллов ZrO_2 . Для кристалла с церием приведены два значения энергии. Одно из них соответствует энергии края фундаментального поглощения кристалла, которое почти не отличается от $E_g(ZrO_2)$, а второе значение соответствует энергии пика поглощения, обусловленного $4f-5d$ -переходом.

На рис. 2 приведена также зависимость энергии края поглощения от порядкового номера лантаноида Z для редкоземельных оксидов [2,3]. Отметим некоторые особенности этих кривых для двух типов материалов.

Край поглощения кристаллов ZrO_2 , допированных празеодимом и тербием, практически совпадает с краем для Pr_2O_3 и Tb_2O_3 . Вероятно, энергии края поглощения в двух типах материалов, содержащих ионы Pr^{3+} и Tb^{3+} , определяются одним и тем же внутриатомным (Ld^{3+}) переходом (предположительно $4f-5d$). Эти ионы, а также ион Ce^{3+} в свободном состоянии имеют аномально низкие по сравнению с другими редкоземельными ионами энергии $4f-5d$ -переходов [5]. Ce^{3+} имеет при этом наинизшую энергию (около 6.2 eV). Исследования редкоземельных ионов в матрицах-кристаллах различных оксидных соединений показывают, что влияние эффектов кристаллического поля приводит к понижению энергий $4f-5d$ -переходов (например, для иона Ce^{3+} в различных матрицах эта величина находится в интервале 2.6–4.1 eV [6]). Этим электронным переходом определяется край фундаментального поглощения кристалла Ce_2O_3 при $E = 2.4$ eV [2,3]. В допированных кристаллах ZrO_2 , где оксид церия находится в разбавленном состоянии, этот переход дает сравнительно узкую полосу поглощения (порядка 0.7 eV). Край полосы поглощения, обусловленного $4f-5d$ -переходом, со стороны низких энергий имеет величину 2.3–2.4 eV, что практически совпадает с краем фундаментального поглощения Ce_2O_3 . По энергии $4f-5d$ -переход иона Ce^{3+} ниже, чем край фундаментального поглощения ZrO_2 . Для кристаллов, допированных Pr^{3+} и Tb^{3+} , в отличие от кристалла, допированного Ce^{3+} , не наблюдается отдельного пика поглощения. Энергии $4f-5d$ -переходов для этих ионов в матрице ZrO_2 близки по энергии к краю поглощения матрицы-кристалла диоксида циркония, стабилизированного окисью иттрия. Это приводит к кажущемуся уменьшению энергии края фундаментального поглощения. Вероятно, измерение спектров при низких температурах привело бы к разрешению полос поглощения и выделению отдельных пиков от $4f-5d$ -переходов в области прозрачности. Для кристалла, допированного церием, эти два перехода достаточно удалены друг от друга и четко различаются даже при комнатной температуре. Если энергии $4f-5d$ -переходов выше, чем энергия края поглощения матрицы, что справедливо для остальных РЗЭ, то эти переходы не проявятся в спектрах пропускания исследуемых кристаллов. Именно это наблюдается для большинства примесей оксидов РЗЭ. Таким образом, рис. 2 демонстрирует причину аномально низкого энергии края поглощения в двух сериях материалов, определяющую роль $4f-5d$ -переходов Ce, Pr и Tb в формировании края поглощения.

Однако можно предложить и другое объяснение наблюдаемого эффекта малых примесей на энергию края поглощения. Редкоземельные элементы могут содержаться в кристаллах матрицы как высокодисперсные кластеры редкоземельных оксидов (в виде индивидуального соединения) [7]. Измеренные величины края поглощения для этих кристаллов — это величины края поглощения оксидов Ln_2O_3 (в случае тех РЗЭ, когда край поглощения их оксидов по энергии ниже, чем край поглощения матрицы).

Авторы благодарят доктора Р.Ваннемахера за критические замечания, высказанные при чтении рукописи.

Список литературы

- [1] H. Romer, K.-D. Luther, W. Assmus. *J. Cryst. Growth* **141**, 159 (1994).
- [2] А.И. Шелых, А.В. Прокофьев, Б.Т. Мелех. *ФТТ* **38**, 2, 91 (1996).
- [3] A.V. Prokofiev, A.I. Shelykh, B.T. Melekh. *J. Alloys&Comp.* In press (1996).
- [4] H. Romer, K.-D. Luther, W. Assmus. *J. Cryst. Growth* **130**, 233 (1993).
- [5] W.S. Heaps, L. Elias, W.M. Yen. *Phys. Rev.* **B 13**, 1, 94 (1976).
- [6] G. Blasse, A. Bril. *J. Chem. Phys.* **47**, 12, 5139 (1967).
- [7] V.V. Roddatis, N.A. Kiselev, E. Olsson, Z.G. Ivanov, T. Claeson. *Phys. Stat. Sol. (a)* **151**, 1, 151 (1995).