

# Энергетическое положение редкоземельных ионов в $BaF_2$ и $CdF_2$

© П.А. Родный, И.В. Ходюк, Г.Б. Стрыганюк\*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\* Львовский национальный университет им. И. Франко,  
79005 Львов, Украина

E-mail: Khodyuk@tuexph.stu.neva.ru

Определено энергетическое положение уровней редкоземельных (RE) элементов в зонной схеме кристаллов  $BaF_2$  и  $CdF_2$ . Оценена роль  $RE^{3+}$ - и  $RE^{2+}$ -ионов в захвате носителей, люминесценции и образовании радиационных дефектов. Показано, что существенное различие люминесцентных свойств  $BaF_2:RE$  и  $CdF_2:RE$  обусловлено положением возбужденных энергетических уровней в зонной схеме кристаллов.

PACS: 61.72.Ww, 76.30.Kg, 73.20.Nb

## 1. Введение

Энергетическое положение уровней редкоземельных (RE) элементов в различных матрицах играет важную роль в физических процессах, происходящих в кристаллах. В последнее время благодаря обобщению большого числа литературных данных по различным характеристикам RE-элементов в ионных соединениях [1–3] появилась возможность определить положение их основных и возбужденных уровней в энергетической схеме ряда кристаллов. В настоящей работе для двух известных сцинтилляторов  $BaF_2$  и  $CdF_2$ , обладающих собственной люминесценцией, определено энергетическое положение уровней RE в зонной схеме кристаллов, оценено влияние RE-элементов на ряд физических свойств объектов, в частности на захват носителей.

Энергетическое положение основных и возбужденных RE-состояний оказывает значительное влияние на люминесцентные свойства кристаллов. Например, кристалл  $CdF_2$  обладает собственной люминесценцией, которая существенно потушена при комнатной температуре [4]. Неоднократные попытки увеличить интенсивность люминесценции  $CdF_2$  путем введения активатора, в том числе  $Ce^{3+}$ , не привели к успеху. В настоящей работе мы попытались ответить на вопрос: почему в одной матрице данный RE-элемент служит хорошим активатором (т.е. производит интенсивное свечение), а в другой — вообще не люминесцирует?

Внедренные в галогениды и оксиды RE-элементы могут влиять на их радиационную стойкость, что особенно важно для сцинтилляционных кристаллов. В некоторых случаях небольшое количество примеси существенно увеличивает радиационную стойкость (допустимую дозу) кристалла. Например, допустимая доза сцинтиллятора  $Gd_2SiO_5:Ce(0.5\text{ at.}\%)$  оказывается на несколько десятичных порядков выше, чем для чистого  $Gd_2SiO_5$  [5]. Физический механизм увеличения радиационной стойкости малоизучен, а известные модели процесса имеют ряд расхождений. Предполагалось, что  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$ , имеющие тенденцию становиться четырехвалентными

под действием радиации, оказывают отрицательное действие на радиационную стойкость кристаллов; с другой стороны, Eu, Sm и Yb, меняющие свой заряд от +3 до +2, должны подавлять процесс образования дефектов [6]. Изменение зарядового состояния RE-элементов, несомненно, следует принимать во внимание, однако оно не может быть основополагающим, хотя бы потому, что улучшение радиационной стойкости при внедрении  $Ce^{3+}$  отмечено для ряда кристаллов и стекол [5,7]. Другая идея состоит в том, что введение трехвалентных RE-элементов в кристаллы с двухвалентными катионами основы ( $BaF_2$ ,  $CdF_2$ ) уменьшает число анионных вакансий в кристалле. Это обстоятельство в свою очередь уменьшает концентрацию F-центров [8]. Однако известно, что исходные вакансии приводят к эффективному образованию F-центров лишь на начальной стадии процесса. В настоящей работе предложен подход в проблеме радиационной стойкости кристаллов, основанный на энергетическом положении  $RE^{3+}$ -ионов в  $BaF_2$  и  $CdF_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Спектры возбуждения и излучения кристаллов измерялись при комнатной температуре в лаборатории синхронных исследований HASYLAB (DESY, Гамбург) с использованием экспериментального оборудования станции SUPERLUMI. Измерение спектров люминесценции осуществлялось при непрерывном, а кинетики при импульсном рентгеновском возбуждении. Более подробно методика эксперимента описана в работах [4,9]. Кристаллы  $BaF_2:RE$  и  $CdF_2:RE$  выращивались в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова методом Степанова–Стокбаргера.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведен спектр возбуждения УФ- (250 nm) полосы люминесценции  $BaF_2:Pr^{3+}$ . Эта люминесценция безусловно относится к междуконфигурационным

$d-f$ -переходам иона  $Pr^{3+}$  как по спектральному положению (вставка на рис. 1), так и по времени спада: 22 ns. Спектр возбуждения содержит две характерные полосы с максимумами при 6.1 и 7.5 eV. Низкоэнергетический край поглощения (5.5 eV) позволяет определить положение  $5d$ -уровня относительно основного  $4f$ -состояния  $Pr^{3+}$ . Соответствующий край поглощения  $Ce^{3+}$  и  $BaF_2:Ce^{3+}$  находится при 4.1 eV.

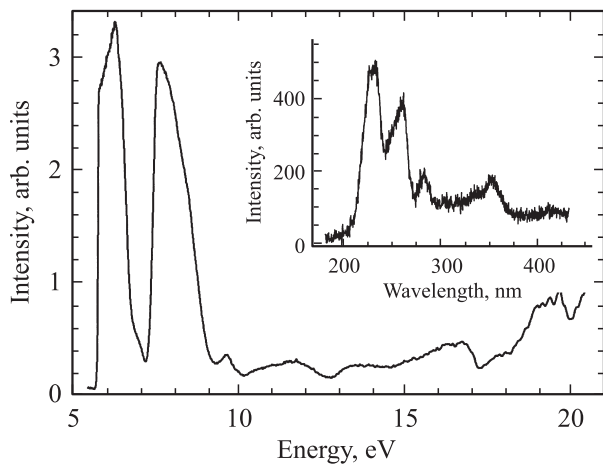
На рис. 2 и 3 приведены схемы энергетических уровней кристаллов  $BaF_2:RE$  и  $CdF_2:RE$ . При построении схем нами были использованы следующие данные: спектры возбуждения люминесценции ионов  $Pr^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в  $BaF_2$ , более ранние спектры возбуждения RE в  $BaF_2$  [9–11], литературные данные по фотопроводимости и фотоионизации RE-элементов в кристаллах [12–14], ряд модельно-теоретических соображений [1,2]. В результате обобщения многочисленных литературных данных были установлены следующие закономерности для RE-элементов в кристаллах [1–3].

1) Относительное энергетическое положение основных  $4f$ -состояний  $RE^{3+}$ - и  $RE^{2+}$ -ионов остается почти неизменным в ряду лантаноидов и мало зависит от матрицы, в которую внедрены ионы.

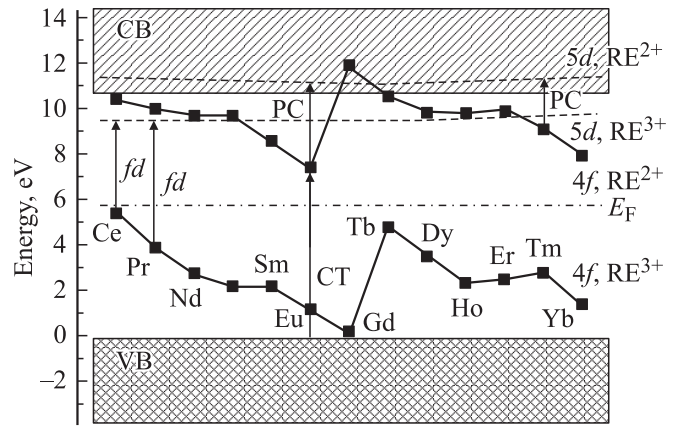
2) Энергетическое положение возбужденных  $5d$ -уровней  $RE^{3+}$ - и  $RE^{2+}$ -ионов определяется окружением (кристаллическим полем) и мало зависит от вида самого иона.

3) Энергетический зазор между  $5d, RE^{3+}$ - и  $5d, RE^{2+}$ -уровнями для данной матрицы (кристалла) остается практически постоянным.

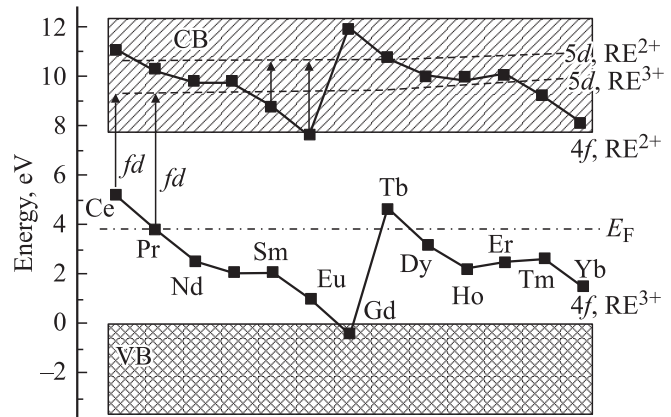
4) В переходах с переносом заряда (ПЗ)  $RE^{3+}$ -ионов начальное состояние связано с верхом валентной зоны, а конечное состояние совпадает с основным состоянием соответствующего  $RE^{3+}$ -иона. В результате максимум полосы поглощения ПЗ  $RE^{3+}$ -иона однозначно определяет положение  $4f$ -уровня соответствующего  $RE^{2+}$ -иона относительно валентной зоны.



**Рис. 1.** Спектр возбуждения полосы люминесценции 260 nm  $BaF_2:Pr^{3+}$  (0.3 at.%) при комнатной температуре. На вставке — спектр люминесценции кристалла при возбуждении квантами в энергии 6.1 eV.



**Рис. 2.** Схема энергетических уровней редкоземельных ионов в кристалле  $BaF_2$ .  $4f, RE^{3+}$  и  $4f, RE^{2+}$  — основные состояния,  $5d, RE^{3+}$  и  $5d, RE^{2+}$  — нижние возбужденные уровни, штрихпунктирная линия — уровень Ферми  $E_F$ . Обозначения электронных переходов: PC — фотопроводимость, CT — перенос заряда,  $fd$  — низкоэнергетический край полосы поглощения для  $4f-5d$ -переходов.



**Рис. 3.** То же, что на рис. 2, для кристалла  $CdF_2$ .

Таким образом, достаточно знать энергетические параметры одного RE-элемента, чтобы построить схему энергетических уровней для всех RE-элементов. Особенно много данных имеется по положению полосы ПЗ  $Eu^{3+}$  в различных матрицах [3], поэтому европий служит обычно „точкой привязки“ при построении схем, подобных приведенным на рис. 2 и 3. При построении схемы на рис. 2 были использованы данные по фотопроводимости кристаллов  $BaF_2:Eu^{2+}$  [12],  $BaF_2:Tm^{2+}$  [13] и  $BaF_2:Ce^{3+}$  [14]. Согласно данным работы [12], нижний  $5d$ -уровень иона  $Eu^{2+}$  расположен на  $\sim 0.4$  V выше дна зоны проводимости. Для  $BaF_2:Ce^{3+}$  учтено оценочное значение энергии полосы ПЗ, полученное косвенным путем [15]. Особо следует обсудить положение основного  $4f$ -уровня  $Ce^{2+}$ . Теоретически этот уровень должен попадать в зону проводимости  $BaF_2$  [1], однако, согласно [14], порог фотопроводимости  $Ce^{2+}$  в  $BaF_2$

составляет 1.1 eV. Дело в том, что основное состояние иона  $Ce^{2+}$  — это  $4f5d$ , а не  $4f^2$ ; кроме того,  $Ce^{2+}$  — самый большой ион среди ионов  $RE^{2+}$ , что увеличивает искажение решетки вблизи иона.

При построении энергетической схемы  $CdF_2:RE^{2+}$  основной точкой привязки послужили положение  $4f, Eu^{2+}$ -уровня (0.35 eV) относительно дна зоны проводимости [16] и ряд спектральных характеристик [17,18].

Энергетические уровни RE-элементов определяют состояние электронных и дырочных ловушек в кристалле. Трехвалентные ионы, основные ( $4f$ ) состояния которых расположены выше потолка валентной зоны, могут захватывать дырки из валентной зоны. Соответственно  $RE^{2+}$ -ионы,  $4f$ -уровни которых лежат ниже дна зоны проводимости, могут захватывать электроны из зоны проводимости. Уровни RE-ионов, расположенные вблизи дна зоны проводимости ( $\Delta E < 1$  eV), служат мелкими электронными ловушками. Такие центры термически нестабильны, они ответственны за нежелательное послесвечение сцинтилляторов. Примеси с  $\Delta E > 1$  eV служат глубокими (стабильными) ловушками носителей, и они важны для люминофоров с оптической памятью [19].

Во фториде бария глубокими электронными ловушками являются ионы  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , поскольку после захвата электронов они преобразуются в  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$  и  $Yb^{2+}$ , основные уровни которых расположены на 1–3 eV ниже зоны проводимости (рис. 2). Ионы  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Er^{3+}$  служат мелкими электронными ловушками, а ионы  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  следует отнести к глубоким дырочным ловушкам.

В  $CdF_2:RE$  ситуация отличается от таковой в  $BaF_2:RE$ . Трехвалентные ионы (Eu, Sm и Yb), имеющие тенденцию к переходу в двухвалентное состояние, не могут быть в  $CdF_2$  электронными ловушками, поскольку соответствующие  $4f, RE^{2+}$ -состояния лежат в зоне проводимости (рис. 3). Здесь преобладают дырочные ловушки, в частности,  $Nd^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  следует отнести к глубоким дырочным ловушкам. Известно, что  $CdF_2$ , содержащий RE-ионы (за исключением европия), удается привести в полупроводниковое состояние путем его отжига в парах кадмия [20]. Мы полагаем, что это свойство  $CdF_2:RE^{3+}$  обусловлено расположением  $4f, RE^{2+}$ -уровней (за исключением  $4f, Eu^{2+}$ ) в зоне проводимости кристалла (рис. 3).

Полученные энергетические схемы весьма полезны также для оценки люминесцентных свойств RE-элемента в данном кристалле. Из рис. 2 видно, что все возбужденные  $5d$ -состояния двухвалентных ионов лежат в зоне проводимости  $BaF_2$ . Состояния, локализованные внутри зоны проводимости, эффективно взаимодействуют (смешиваются) с зонными состояниями, поэтому  $d-f$ -люминесценция ионов  $RE^{2+}$  невозможна в  $BaF_2$ . Это подтверждает эксперимент:  $d-f$ -люминесценция в  $BaF_2:RE^{2+}$  не регистрируется ( $BaF_2:Eu^{2+}$  демонстрирует так называемую аномальную люминесценцию, а в  $BaF_2:Sm^{2+}$  наблюдаются переходы с  $^5D_0, 4f$ -уров-

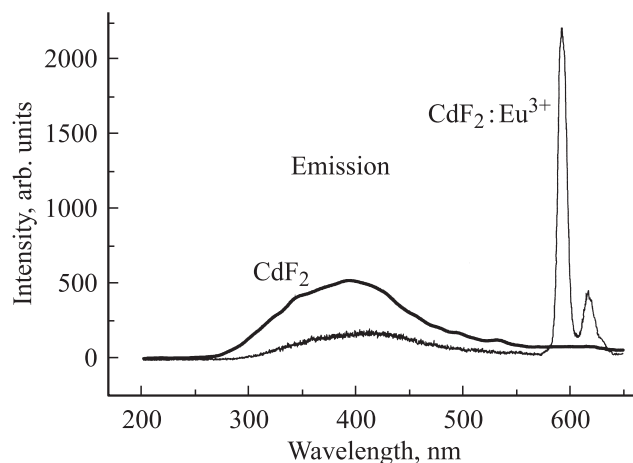


Рис. 4. Спектры люминесценции чистого кристалла  $CdF_2$  и  $CdF_2:Eu^{3+}$  при рентгеновском возбуждении.  $T = 300$  К.

ня  $Sm^{2+}$ , который расположен ниже  $5d$ -уровней и немного ниже дна зоны проводимости).

В  $CdF_2$  все возбужденные уровни смешанной  $4f5d$ -конфигурации  $RE^{3+}$  и  $RE^{2+}$ -ионов расположены в зоне проводимости. Исключением является  $CdF_2:Eu^{3+}$ , который люминесцирует (рис. 4) за счет того, что полоса ПЗ частично перекрывается с зоной проводимости. Как видно из рис. 4,  $f-f$ -люминесценция  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  переходы) подавляет собственное (широкая полоса вблизи 400 nm) свечение кристалла  $CdF_2$ .

Смещение  $5d$ -уровней в зону проводимости в ряду  $CaF_2$  [2],  $BaF_2$ ,  $CdF_2$  связано прежде всего с ростом ковалентности кристаллов. Вероятно, отсутствие люминесценции RE-элементов в  $PbF_2$  (ширина запрещенной зоны 5.84 eV) также обусловлено расположением возбужденных  $5d$ -уровней  $RE^{3+}$  и  $RE^{2+}$ -ионов в зоне проводимости.

Положение энергетических уровней RE-элементов следует учитывать при рассмотрении механизма дефектообразования в кристаллах. Известно, что в галогенидах эффективна аксиальная релаксация анионов, которая приводит к образованию  $V_k$ -центров; поскольку кристаллическая структура вблизи  $V_k$ -центра искажена, такое состояние предрасположено к образованию точечных дефектов. Ясно, что замедление дефектообразования в кристалле может быть достигнуто путем введения примесей (включая RE), участвующих в процессе захвата валентных дырок, который конкурирует с процессом образования  $V_k$ -центров.

Согласно схеме рис. 3, практически любой  $RE^{3+}$ -ион (за исключением  $Gd^{3+}$ ) в  $CdF_2$  может быть дырочной ловушкой и предотвращать образование  $V_k$ -центров в кристалле. Этот вывод соответствует экспериментальным данным: при введении небольшого количества (0.5 at.%)  $RE^{3+}$ -ионов в  $CdF_2$  допустимая доза облучения кристалла возрастала, в частности в  $10^3$  раз для  $Nd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ , а также в  $10^5$  раз для  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  [21].

В  $BaF_2$  глубокими дырочными ловушками являются  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , которые могли бы улучшить радиационную стойкость кристаллов. Однако эксперименты показали, что  $Ce^{3+}$  ухудшает радиационные свойства  $BaF_2$  [21]. Ионы  $Ce^{4+}$  эффективно захватывают электроны проводимости и после излучения возвращаются в трехвалентное состояние. Некоторое увеличение радиационной стойкости отмечено при введении иттербия [21], который может служить ловушкой как для дырок, так и для электронов.

#### 4. Заключение

На основе полученных и ряда известных данных построена схема энергетических уровней RE-элементов в  $BaF_2$  и  $CdF_2$ . Определена роль ионов  $RE^{3+}$  и  $RE^{2+}$  в захвате носителей, люминесценции и образовании радиационных дефектов. Существенное различие люминесцентных свойств  $BaF_2:RE$  и  $CdF_2:RE$  обусловлено положением энергетических уровней в зоне проводимости кристаллов. Радиационная стойкость кристаллов зависит от положения  $4f, RE^{3+}$ -уровней в запрещенной зоне кристалла.

Схемы, подобные приведенным на рис. 2 и 3, могут быть построены для любого кристалла при наличии определенного числа параметров. Такие схемы полезны для понимания механизмов захвата электронов и дырок, спектров излучения и поглощения кристаллов. К настоящему времени схемы энергетических уровней RE-элементов построены для некоторых оксидов и сульфидов [22].

#### Список литературы

- [1] C.W. Thiel, H. Cruguel, H. Wu, Y. Sun, G.J. Lapeyre, R.L. Cone, R.W. Equall, R.M. Macfarlane. *Phys. Rev. B* **64**, 085 107 (2001).
- [2] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **108**, 301 (2004).
- [3] P. Dorenbos. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 8417 (2003).
- [4] P.A. Rodnyi. *Rad. Measurements* **33**, 605 (2001).
- [5] M. Kobayashi, M. Ishii. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **82**, 85 (1992).
- [6] S. Ren, G. Chen, P. Zhang, Y. Zheng. *MRS Symp. Proc.* **348**, 435 (1994).
- [7] E. Auffray, I. Dafinei, P. Lecoq, M. Schneegans. *MRS Symp. Proc.* **348**, 111 (1994).
- [8] S.I. Kuptsov, A.S. Solov'ev, V.G. Vasil'chenko, A.A. Bistrova, I.I. Buchinskaya, E.A. Krivandina, B.P. Sobolev, Z.I. Zhmurova, Yu.A. Krechko, Yu.D. Motin, A.V. Antipov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **103**, 323 (1995).
- [9] P.A. Rondyi, M.A. Terekhin, E.N. Mel'chakov. *J. Lumin.* **47**, 281 (1991).
- [10] P.A. Rondy, G.B. Struganyuk, C.W.E. van Eijk, A.S. Voloshinovskii. *Phys. Rev. B* **72**, 195 112 (2005).
- [11] П.А. Родный, А.Х. Хадро, А.С. Волошиновский, Г.Б. Стрыганюк. *Опт. и спектр.* **103**, 589 (2007).
- [12] B. Moine, C. Pedrini, B. Courtois. *J. Lumin.* **50**, 31 (1991).

- [13] C. Pedrini, D.S. Mc Clure, C.H. Anderson. *J. Chem. Phys.* **70**, 4960 (1979).
- [14] C. Pedrini, F. Rogemond, D.S. Mc Clure. *J. Appl. Phys.* **59**, 1196 (1986).
- [15] E. Radzhabov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **486**, 458 (2002).
- [16] D. Hommel, J.M. Langer. *J. Lumin.* **18–19**, 281 (1979).
- [17] S. Benci, G. Schianchi. *J. Lumin.* **11**, 349 (1976).
- [18] H. Przybylinska, M. Goldewski, D. Hommel. *Phys. Rev. B* **46**, 7395 (1992).
- [19] A.V. Sidorenko, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, C.W.E. van Eijk, P.A. Rodnyi. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 4503 (2006).
- [20] J.D. Kingsley, J.S. Prener. *Phys. Rev. Lett.* **8**, 315 (1962).
- [21] V.G. Vasil'chenko, M. Kobayashi. In: *Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors.* / Ed. B.P. Sobolev. Institut D'estudis Catalans, Barselona (1994). Ch. 6. P. 177.
- [22] E. van der Kolk, P. Dorenbos. *Chem. Matter.* **18**, 3458 (2006).