

Спектры люминесценции номинально чистых кристаллов перовскитов BaCeO_3

© М.Е. Компан, Ю.М. Байков, Б.А.-Т. Мелех, А.В. Якубович

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

E-mail: kompan@solid.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 октября 2001 г.)

Впервые изучены центры люминесценции церата бария (BaCeO_3) — исходного материала семейства смешанных проводников с проводимостью по протонам и кислороду. Показано, что фотолюминесценция этого материала обусловлена переходами с участием иона церия. Предложена модель рекомбинационного процесса. Приведены измерения люминесценции для образцов, прошедших различные виды послеростовой обработки, и дано объяснение связи вида обработки с характерными изменениями спектров люминесценции.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 00-03-32476 и при частичной поддержке ИНТАС (грант № 99-0636).

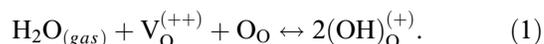
Материалы с ионной, в том числе протонной, проводимостью проявляют свойства, необычные для большинства твердых материалов, что делает их интересными объектами для фундаментальных исследований и позволяет ожидать эффективных применений. В частности, считают, что протонные проводники и смешанные проводники с протонной проводимостью являются ключевыми материалами для систем конверсии водяного пара, для реализации топливных элементов и т.д.

Однако развитие этого направления в существенной мере зависит от уровня технологической освоенности материалов, от возможности получать материалы с требуемыми свойствами. При этом то что материалы названной группы в силу своей специфики относительно легко теряют или приобретают некоторые типы атомов, может как затруднить, так и облегчить управление свойствами материала. В особенности это существенно для материалов с подвижностью по ионам (атомам) элементов, которые могут находиться в газообразной форме. В этом случае самопроизвольное или контролируемое изменение стехиометрии может осуществляться и в послеростовой период при относительно низких температурах.

Церат бария (CeBaO_3) является исходным материалом для семейства материалов с протонной проводимостью, которая может совмещаться с электронной или дырочной проводимостью и с заметным переносом кислорода. Числа переноса зависят от температуры и стехиометрии материала; последняя в свою очередь определяется в том числе внешними условиями.

Начиная с работы [1], в которой была открыта протонная проводимость в церате бария, допированном иттрием, введение водорода осуществлялось приведением материала в контакт с парами воды при повышенных (~ 900 K) температурах. Существенную роль в этом процессе играет высокое содержание вакансий в кислородной подрешетке, достигаемое преднамеренным легированием материала ионами редкоземельных элементов

или иттрия в ходе синтеза. По существующим представлениям внедрение в этом случае осуществляется по схеме



В уравнении (1) заряды указаны относительно основных зарядов соответствующих узлов решетки [2]: $\text{V}_\text{O}^{(++)}$ — обозначает кислородную вакансию, придающую эффективный заряд $2+$ освободившемуся узлу решетки, а $(\text{OH})_\text{O}^{(+)}$ — группу OH^- в позиции кислорода, имеющую реальный единичный отрицательный заряд и потому однократно положительно заряженную относительно занимаемого ею узла, „принадлежащего“ двукратно отрицательно заряженному аниону кислорода. Согласно приведенному уравнению, внедрение двух протонов происходит вместе с внедрением одного кислородного аниона, что обеспечивает зарядовый баланс. Анионы OH^- , занимающие кислородные позиции, имеют относительно слабо связанный протон, что создает возможность осуществления прыжковой протонной проводимости по сетке кислородных ионов.

До недавнего времени тугоплавкий церат бария (> 2500 K) был доступен лишь в виде керамики. Относительно недавно методом индукционного плавления были получены образцы, содержащие достаточно крупные (несколько миллиметров) монокристаллы [3], что позволяет проводить исследования с более определенным по кондициям материалом и делать обоснованные выводы относительно собственных (объемных) свойств этого материала.

Неожиданным результатом (с точки зрения существующих представлений о механизме внедрения протонов) явилось обнаружение высокого содержания водорода в номинально чистых (нелегированных) кристаллах этого материала [4]. Как минимум, это не соответствовало общепринятым представлениям о механизме внедрения водорода в церат бария.

В данной работе исследованы спектры люминесценции BaCeO_3 после различных видов термохимической

обработки, в том числе при насыщении водородом из паров воды. Выделена и идентифицирована „собственная“ люминесценция материала; проанализирована связь изменений в спектрах и особенностей состояния кристаллов.

1. Образцы для исследований и техника эксперимента

Образцы кристаллического церата бария были получены методом прямого высокочастотного плавления в „холодном тигле“ [3] стехиометрической смеси оксида церия и углекислого бария марок „осч“. Основная часть полученного таким образом слитка представляла собой сросшиеся игольчатые монокристаллы с поперечными размерами порядка миллиметра. Цвет материала в центральной части слитка, как правило, соломенно-желтый; однако в ряде случаев при тех же исходных составах и технологических режимах цвет некоторых областей слитка доходил почти до черного. Отжиг полученного материала на воздухе ($T = 1000$ К, 4 часа) приводил к изменению окраски до желто-оранжевой. По данным рентгеноструктурного анализа, исходный материал характеризовался псевдокубической симметрией с параметром решетки $a = 0.4396$ нм, которая после отжига на воздухе изменялась на орторомбическую.

Оптические исследования проводились методом спектроскопии фотолюминесценции. Люминесценция возбуждалась светом импульсного лазера на газобразном азоте ($\lambda = 337$ нм, длительность импульса 6 нс). Исследования проводились в области температур 78–300 К. Сигнал фотолюминесценции регистрировался ФЭУ-79 и выделялся импульсным синхронным детектором. Спектральные данные в работе приведены без коррекции на спектральную чувствительность установки.

Технология внедрения водорода разрабатывалась ранее при исследованиях термодесорбции. Измерения количеств десорбированного водорода и воды использовались для контроля состоявшегося внедрения. В работе использовались технологии внедрения, отработанные в [4,5].

2. Идентификация полосы в спектре люминесценции

Исследования люминесценции церата бария, насколько нам известно, до настоящего времени не проводились. Ширина запрещенной зоны для этого материала определена из анализа спектров оптического поглощения в работе [6] и составляет примерно 4.1 eV при комнатной температуре с коэффициентом температурного сдвига около 0.39 meV/K. Данная величина дает оценку возможного спектрального положения краевой люминесценции.

Однако ион церия, входящий в решетку материала, обладает характерными особенностями, что зачастую

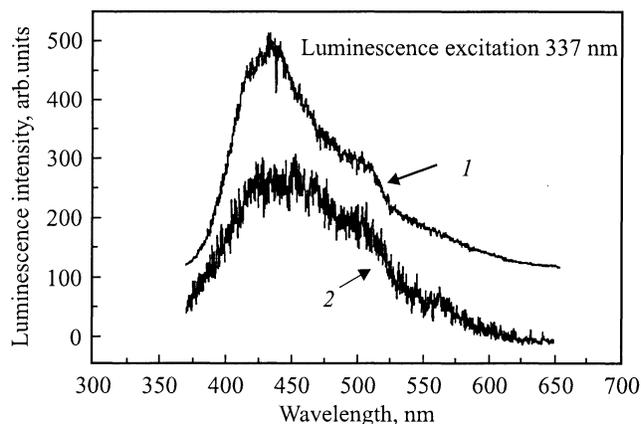


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллического церата бария (1) и фианита ($ZrO_2/CaO:Ce^{3+}$) (2) при 78 К; видно практически полное совпадение полос.

определяет некоторые оптические свойства церийсодержащих материалов. В частности, материалы с примесью трехвалентного церия являются в большинстве случаев хорошими люминофорами [7,8]. Согласно формуле $BaCeO_3$, валентность (заряд) церия равна четырем. Однако ионы этого элемента способны изменять валентность и существовать в состоянии Ce^{3+} . При внедрении водорода в форме протона образование иона Ce^{3+} может обеспечить зарядовую компенсацию без сопутствующего внедрения аниона кислорода по механизму (1). Одновременное обнаружение Ce^{3+} будет являться доказательством существования другого механизма внедрения протонов, отличного от (1).

Эксперимент показал, что в области комнатных температур люминесценция не наблюдается. При низких температурах (78 К) при возбуждении светом с длиной волны 337 нм кристаллический $BaCeO_3$ люминесцирует в голубой области спектра (кривая 1 на рис. 1). Полоса люминесценции представляет собой плохо разрешенный дублет с положениями максимумов вблизи 425 и 500 нм; большую интенсивность имеет коротковолновая компонента. Форма и положение полосы близки к тем, что наблюдались в работах [7,8] для трехвалентного иона церия. Это дает основание принять предложенную в [7,8] интерпретацию компонент полосы как принадлежащих переходам $^2D \rightarrow 4F_{5/2}$ и $^2D \rightarrow 4F_{7/2}$ для коротковолновой и длинноволновой компонент соответственно. Для проверки предварительного вывода о принадлежности полосы иону Ce^{3+} в тех же условиях была зарегистрирована люминесценция легированного трехвалентным церием фианита ($ZrO_2/CaO:Ce^{3+}$). Спектр этого образца для сравнения также приведен на рис. 1, кривая 2. Очевидно, что за исключением деталей тонкой структуры спектры существенно похожи, что дает основание интерпретировать обнаруженную люминесценцию церата бария как рекомбинационное свечение ионов Ce^{3+} .

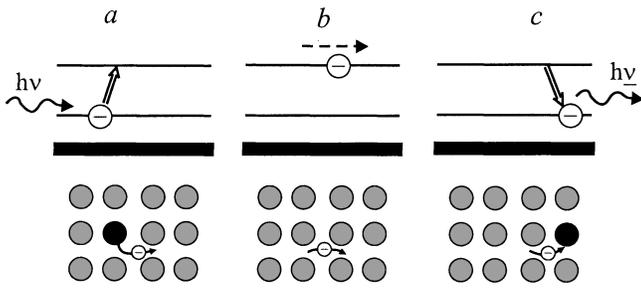
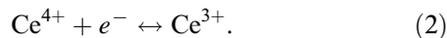


Рис. 2. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая электронные переходы при возбуждении и спускании люминесценции в церате бария (цикл Борна–Хабера). Нижняя часть рисунка показывает процессы перезарядки иона Ce^{3+} и его перемещение в кристалле, сопровождающие процессы возбуждения и рекомбинации в электронной подсистеме. Серые кружки — Ce^{4+} , черные — Ce^{3+} ; *a* — электрон возбуждается с уровня на Ce^{3+} , при этом Ce^{3+} превращается в Ce^{4+} ; *b* — электрон находится в зоне проводимости, при этом в локальной области отсутствуют ионы Ce^{3+} ; *c* — электрон рекомбинирует с образованием Ce^{3+} .

Предложенная интерпретация в свою очередь позволяет более детально рассмотреть энергетическую диаграмму уровней, связанных с оптическими переходами. В основу этого рассмотрения положим схему, аналогичную циклу Борна–Хабера [9,10]. Рассмотрим на рис. 2 вариант этой схемы применительно к рассматриваемому случаю.

Согласно предполагаемой схеме, уровень иона Ce^{3+} попадает в запрещенную зону кристалла. В принципе ионы Ce^{3+} должны отсутствовать в стехиометрическом материале, однако состояние Ce^{3+} может возникнуть в результате легирования, теплового или оптического возбуждения. Например, при легировании церата бария танталом один из электронов внешней оболочки не образует валентных связей и может быть локализован на церии с перезарядкой этого иона



При этом в нашем случае Ce^{3+} не является строго локальным уровнем, поскольку ионы церия составляют решетку кристалла. Появление электрона на этом уровне (и тем самым появление иона Ce^{3+} в кристалле) означает лишь локальное заполнение соответствующего уровня, имеющегося во всем кристалле.

В свою очередь электрон с иона Ce^{3+} может быть возбужден в зону проводимости. При этом конкретный ион, первоначально являвшийся ионом Ce^{3+} , становится ионом Ce^{4+} , а электрон приобретает возможность перемещаться в зоне проводимости. Обратный процесс является возможным механизмом рекомбинации. С учетом того что плотность ионов Ce^{4+} в кристалле очень высока, порядка 10^{22} cm^{-3} , можно ожидать, что вероятность данного процесса будет достаточно велика и соответственное рекомбинационное излучение можно будет наблюдать экспериментально.

Более того, можно предположить, что такой переход должен преобладать над межзонной рекомбинацией даже в случае непосредственного возбуждения зона-зона, поскольку встреча электрона с фотовозбужденной дыркой должна конкурировать с рекомбинационным процессом по схеме (2), который может происходить в любой точке кристаллической решетки. Если материал исходно легирован и ионы Ce^{3+} имеются при заполненной зоне, указанный канал тем более будет преобладающим.

Сопоставим предложенную модель с известными численными данными об энергетических параметрах BaCeO_3 . Как упоминалось, определенная в [6] величина запрещенной зоны для оптических процессов составила 4.1 eV. Положение уровня электрона, локализованного с образованием Ce^{3+} (относительно вершины валентной зоны), можно соотнести с энергией активации дырочной проводимости в BaCeO_3 — $E_{ah} = 0.7 \text{ eV}$. Тогда между энергиями квантов оптических переходов, сопровождающих процесс (2), должно выполняться соотношение

$$E_{\text{exc}} = 3.7 \geq E_g - E_{ah} = 3.4 \geq 2.9 \text{ eV} = E_{\text{lum}}. \quad (3)$$

Соотношение подразумевает, что энергия кванта возбуждения такого перехода не может быть меньше, чем энергетический зазор между акцепторным уровнем и дном зоны проводимости, а энергия кванта люминесценции не может быть больше этой величины. Как видно, соотношение действительно выполняется, что является аргументом в пользу предложенной модели переходов.

3. Люминесценция номинально чистых кристаллов

Определение природы полосы люминесценции позволяет проанализировать влияние технологической пред истории на состояния кристалла. Напомним, что одной из задач, поставленных в работе, явилось изучение причин невоспроизводимости характеристик кристаллов, получаемых методом высокотемпературной безтигельной плавки. Как будет показано далее, фактором, вносящим неоднозначность, является последний этап технологической процедуры, когда нескольких часов контакта с атмосферой в лаборатории при повышенной температуре оказывалось достаточно для изменения различных, в том числе оптических, характеристик материалов.

Для доказательств этого положения сравнивалась интенсивность люминесценции в полосе Ce^{3+} различных частей двух исходных образцов — одного номинально чистого и одного легированного иттрием кристаллов церата бария — прошедших различные виды дополнительной обработки. В серии опытов использовались шесть образцов — по три куска от нелегированного и от легированного иттрием (10 mol.%) образцов BaCeO_3 . По одному образцу каждого материала проходило отжиг в парах воды (т. е. введение протонов), по одному образцу

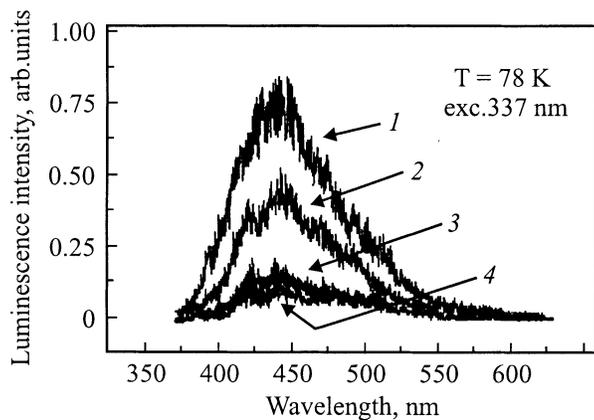


Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов церата бария, прошедших дополнительную обработку; приведены в одном масштабе. Спектры 1, 2, 4 — материал без преднамеренного легирования, спектр 3 — материал, исходно легированный иттрием (10 at.%). Спектры 2, 3 — люминесценция контрольных образцов, не проходивших обработку после синтеза. Спектр 1 — нелегированный образец, подвергнутый отжигу в парах воды, спектр 4 — часть того же образца, прошедшего отжиг в сухом кислороде.

отжигалось в сухом кислороде и один из образцов оставался контрольным.

Эксперимент показал сильную зависимость интенсивности люминесценции в полосе, соответствующей рекомбинации через Ce^{3+} , от типа материала и его технологической предыстории. Нелегированный кристалл исходно демонстрирует заметную интенсивность люминесценции в области 400–500 nm. Отжиг с внедрением протонов (40 часов при температуре 700 K и давлении паров воды 2.7 kPa) проводил примерно к двукратному увеличению интенсивности в обсуждаемой полосе (кривая 1 на рис. 3). Отжиг аналогичного образца в сухом кислороде, что соответствует условиям достижения максимальной валентности входящих металлов, приводит к уменьшению интенсивности в обсуждаемой полосе в 4–5 раз. В спектре образца, легированного иттрием (кривая 3), присутствуют слабые компоненты вблизи 420 и 440 nm, однако спектр практически не меняется при дополнительной обработке.

4. Обсуждение результатов

Результаты проведенных экспериментов укладываются в единую модель, качественно описывающую связь спектров люминесценции и технологическую предысторию образцов BaCeO_3 .

Исходные образцы, полученные высокотемпературным синтезом на воздухе, содержат неконтролируемое количество протонов, поскольку давление паров воды в лабораторном воздухе может достигать до 1.5–2.5 kPa. В исходно нелегированных образцах это внедрение протонов осуществляется за счет способности церия

к переменной валентности, т.е. за счет образования ионов Ce^{3+} . Обратная обработка, так называемая окислительная, удаляющая протоны из образца, приводит к гашению люминесценции в обсуждаемой здесь полосе.

В образце, легированном иттрием, интенсивность полосы, приписываемой Ce^{3+} , существенно мала. И это естественно, так как внедрение протонов в образцы этого типа не требует изменения валентности ионов церия (см. [1] и уравнение (1)). Более того, внедрение в материал трехвалентных ионов иттрия должно препятствовать появлению других трехвалентных ионов (церия) — просто по принципу Ле-Шателье. Более строгий анализ равновесия с учетом концентраций ионов Ce^{3+} в легированном материале, основанный на уравнениях материального и зарядового баланса, подтверждает сделанный выше качественный вывод.

Таким образом, в работе впервые исследована люминесценция кристаллов перовскита BaCeO_3 — базового материала для семейства протон-проводящих перовскитов. Обнаружена полоса люминесценции в области 420–480 nm; показано, что полоса соответствует рекомбинации через иновалентный ион церия Ce^{3+} . Установлено, что внедрение водорода в образец церата бария, который не был преднамеренно легирован, происходит с перезарядкой четырехзарядного церия до Ce^{3+} , что обеспечивает зарядовую компенсацию при внедрении протонов в кристаллическую решетку. Показано также, что „номинально чистый“ материал, получаемый в процессе высокотемпературного синтеза, может иметь неконтролируемое содержание внедренных протонов. Для проведения точных исследований необходима дополнительная „нормализующая“ обработка материала, устраняющая эту неоднозначность, например использованный отжиг в сухом кислороде.

Авторы, пользуясь случаем, благодарят В.П. Горелова за плодотворные обсуждения результатов исследований.

Список литературы

- [1] А.В. Стрелков, А.Р. Кауль, Е.К. Шалкова. Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии расплавов и твердых электролитов. Т. III, ч. I (1986). 215 с.
- [2] F.A. Kröger, H.J. Vink. *Solid State Phys.* **3**, 307 (1957).
- [3] Е.К. Шалкова, Ю.М. Байков, Б.А.-Т. Мелех, Т.А. Перевалова, Ю.Н. Филин. *ЖНХ* **35**, 262 (1990).
- [4] Ю.М. Байков, В.М. Егоров, Н.Ф. Картенко, Б.А.-Т. Мелех, Ю.Н. Филин. Письма в *ЖТФ* **22**, 91 (1996).
- [5] Yu.M. Baikov, E.K. Shalkova. *J. Sol. State Chem.* **97**, 224 (1992).
- [6] T. He, P. Ehrhart, P. Meuffeis. *J. Appl. Phys.* **79**, 3219 (1996).
- [7] S. Okamoto, K. Tanaka, Y. Inoue. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, **76**, 946 (2002).
- [8] M. Raukas, S.A. Basun, W. van Schaik, W.M. Yen, U. Happek. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3300 (1996).
- [9] M. Born. *Verh. Dtsch. Ges.* **21**, 679 (1919).
- [10] F. Haber. *Verh. Dtsch. Ges.* **21**, 650 (1919).