

08,09

Перенос электрона между разнородными лантаноидами в кристаллах BaF_2 — II механизмы переноса

© Е.А. Раджабов, В.А. Козловский

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: eradzh@igc.irk.ru

Процессы фотопереноса электрона с двухвалентного лантаноида-акцептора (Eu, Sm, Yb) на трехвалентный лантаноид-донор (Nd, Sm, Dy, Tm, Yb) и обратного термического переноса изучены в кристаллах фторида бария. Фотоперенос электрона при комнатных температурах сопровождается встречным перемещением зарядокомпенсирующего междоузельного фтора. В процессе фотообесцвечивания при низких температурах двухвалентный лантаноид-донор оказывается рядом с междоузельным фтором, что вызывает сдвиг его $4f-5d$ -полос поглощения в красную сторону. Величина сдвига растет с уменьшением размера лантаноида в ряду (Nd, Sm, Dy, Tm, Yb). Проанализированы детальные механизмы фото и термического переноса электрона между разнородными лантаноидами в кристаллах BaF_2 .

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47587.19F

1. Введение

Кристаллы с двойной активацией разнородными лантаноидами находят применение в качестве люминофоров с длительным послесвечением, ап-конверсионных люминофоров, термолюминесцентных люминофоров и других, что требует детальных исследований процессов переноса электрона (и дырки) между лантаноидами.

Впервые фотопересадка электрона с иона Eu^{2+} на ион Sm^{3+} в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 обнаружена Феофиловым [1]. Наиболее подробно фотоперенос электрона был изучен в кристаллах $BaF_2-Eu-Sm$. Ультрафиолетовым освещением около $2/3$ исходной величины полосы поглощения Eu^{2+} (при 235 nm) обесцвечивалось с пропорциональным ростом полос Sm^{2+} . Обратный термический переход происходил после нагрева до $400-600^\circ C$ с восстановлением начального спектра поглощения [1]. Термообесцвечивание наведенных полос поглощения в парах ионов $Eu-RE$ (где RE это Nd, Sm, Dy, Er, Ho) в процессе линейного нагрева исследовано Архангельской в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . По кривым термообесцвечивания определены потенциалы термической ионизации ряда двухвалентных лантаноидов [2]. Позднее процессы фотоионизации и захвата электрона в парах $Eu-Sm$ в SrF_2 и BaF_2 детально изучены МакКлуром с соавторами [3–5].

В первой части статьи [6] мы подробно остановились на исследовании термической обратной перезарядки, что позволило получить экспериментальные величины энергий ионизации двухвалентных лантаноидов. В настоящей статье мы детально исследуем механизмы переноса электрона. Для определенности назовем наиболее термически стабильные двухвалентные лантаноиды — акцепторами, а менее стабильные двухвалентные лантаноиды — донорами, основываясь на том, что при нагревании кристалла после фотопересадки происходит термический перенос электрона с донора на акцептор.

2. Образцы и методика измерений

Кристаллы фторидов выращивались методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме [7]. Несколько процентов CdF_2 добавлялось в сырье для очистки от примеси кислорода. Концентрация примеси фторидов лантаноидов Ln_1F_3 и Ln_2F_3 в шихте была 0.01, 0.1 и 0.3 mol.%. При выращивании кристаллов с двойной активацией в восстановительных условиях некоторая доля исходно трехвалентных акцепторов становилась двухвалентной, тогда как доноры оставались трехвалентными. При выращивании в „нормальных“ условиях оба лантаноида оставались трехвалентными. В этом случае перевод акцепторов в двухвалентную форму обеспечивался аддитивным окрашиванием — прогревом образцов в парах кальция в стальном автоклаве в вакууме [7,8].

Спектры поглощения в области 190–3000 nm измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950.

Наиболее эффективными источниками света для фотопересадки являлись: озоновая кварцевая ртутная лампа низкого давления для Yb^{2+} (эффективные линии 185 и 254 nm), дейтериевая разрядная лампа ДДС30 или ртутная лампа низкого давления ДКБ9 (линия 254 nm) для Eu^{2+} ; ртутная лампа высокого давления ДРШ250 для Sm^{2+} . При низких температурах эффективность фотопересадки электрона существенно ниже, чем при комнатной температуре.

Для изучения влияния близкорасположенного междоузельного иона фтора на спектры производилась фотопересадка электрона при температуре 7.5 K, затем кристалл нагревался до комнатной температуры (295 K), выдерживался в течение 5 min и вновь охлаждался до 7.5 K. Все полосы поглощения при этом смещались в коротковолновую сторону, что очевидно обусловлено отходом междоузельного фтора от двухвалентного лантаноида. Впервые это явление установлено для пар ионов $Eu-Sm$ в кристаллах фтористого бария [4].

3. Спектры поглощения

Фотопересадка электрона наблюдалась нами по преобразованию полос поглощения в кристаллах с акцепторами Eu, Yb, Sm и донорами Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Наибольшее преобразование полос получено в кристаллах с акцептором Yb^{2+} . В спектре поглощения BaF_2-Yb^{2+} наблюдаются три полосы поглощения Yb^{2+} с максимумами при 354, 240 и 189 nm при комнатной температуре. Фотопересадка электрона наблюдалась при освещении в двух коротковолновых полосах, наибольшее преобразование достигнуто при освещении светом озоновой ртутной лампы (линии 185 и 254 nm).

Изменение спектра поглощения, обусловленное отходом междоузельного фтора, изучены нами в кристаллах BaF_2 для следующих лантаноидов: Nd, Sm, Dy, Tm, Yb. На лантаноиды Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} электроны

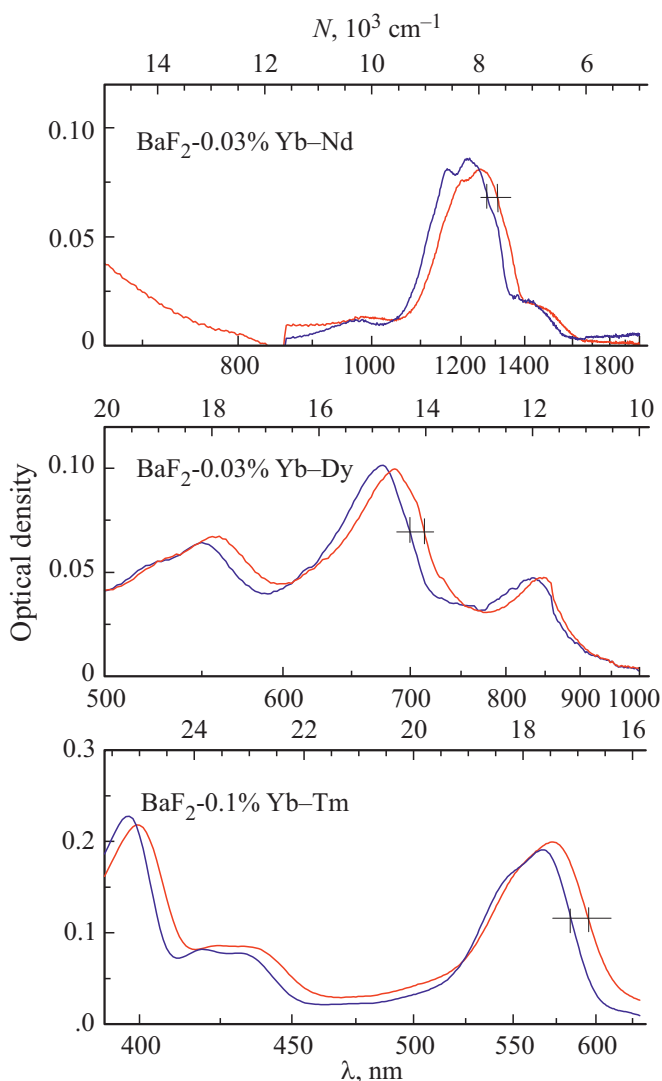


Рис. 1. Спектры поглощения при 7.5 K кристаллов $BaF_2-YbF_3-LnF_3$, после облучения светом озоновой лампы при 7.5 K (правая кривая), и после прогрева до комнатной температуры (левая кривая).

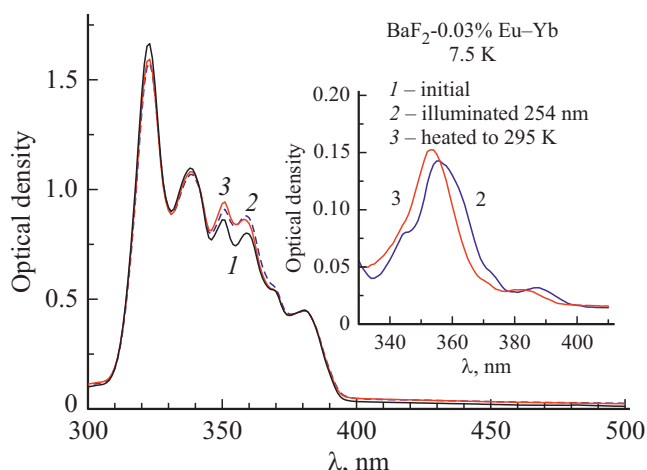


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла $BaF_2-0.03\% Eu-Yb$ при 7.5 K: 1 — исходный спектр, 2 — спектр после освещения линией 254 nm при 7.5 K, 3 — спектр после прогрева до 295 K. На врезке показаны разностные спектры в области длинноволновой полосы поглощения Yb^{2+} .

пересаживались с ионов Yb^{2+} . На трехвалентный ион иттербия электроны пересаживались с Eu^{2+} . После кратковременного нагрева до комнатной температуры все полосы поглощения $4f-5d$ -переходов смещаются в коротковолновую сторону (рис. 1).

Наиболее трудно выделить полосы поглощения Yb^{2+} на фоне сильного поглощения Eu^{2+} . Однако и в этом случае разностные спектры показывают образование поглощения $Yb^{2+}-F_i^-$, а также сдвиг полосы после прогрева до комнатной температуры (рис. 2).

4. Величина сдвига

Можно заметить увеличение сдвига полос поглощения с ростом атомного номера лантаноида (рис. 3). Величина сдвига растет от 200 cm^{-1} для Nd до $320-350\text{ cm}^{-1}$ для Tm, Yb.

Принимая во внимание то, что размер лантаноидов (как $3+$ так и $2+$) непрерывно уменьшается с ростом атомного номера [9], можно отметить, что величина сдвига линейно уменьшается с увеличением радиуса лантаноида (рис. 3).

Наличие явной зависимости возмущения оптических переходов лантаноидов от их размера явно указывает на то, что с уменьшением радиуса лантаноида увеличивается возмущение f -, d -орбиталей лантаноида зарядом междоузельного фтора. Это не может быть вызвано кулоновским взаимодействием между ними, поскольку заряд лантаноида равен заряду катиона решетки. В кристаллах фторида бария зарядокомпенсирующий ион фтора располагается во второй сфере относительно трехвалентного лантаноида, обуславливая симметрию дефекта C_3 [4,10]. Можно полагать, что с уменьшением размера лантаноида будет уменьшаться расстоя-

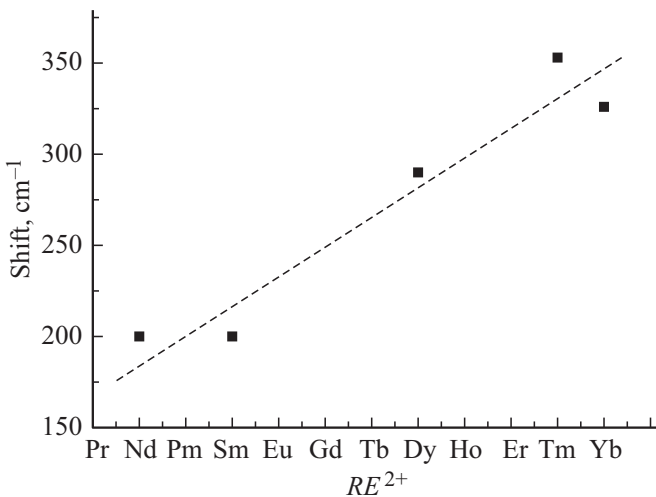


Рис. 3. Величина сдвига 4f–5d-полос поглощения двухвалентных лантаноидов, вследствие отхода зарядокомпенсирующего междуузельного фтора.

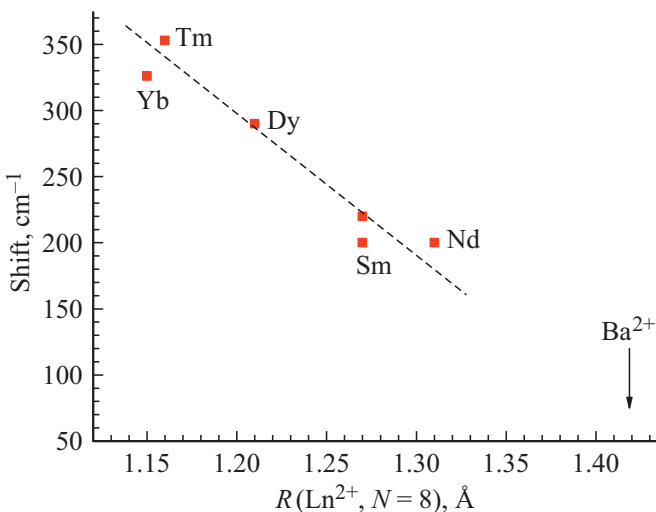


Рис. 4. Величина сдвига 4f–5d-полос (см. рис. 1,2) в зависимости от радиусов двухвалентных лантаноидов.

ние между лантаноидом и междуузельным фтором, что приведет к увеличению возмущения орбиталей двухвалентного лантаноида. Следует также ожидать, что наблюдаемый красный сдвиг (см. рис. 2,3) в кристаллах SrF₂ CaF₂ должен быть значительно больше, чем в BaF₂, так как в этих кристаллах междуузельный фтор находится в первой сфере относительно лантаноида [11].

5. Механизм фото и термопереноса электрона

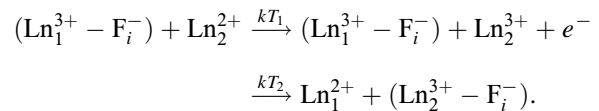
Как предполагается, процесс фотопересадки электрона с европия на самарий в кристаллах BaF₂ протекает в четыре этапа [4]. Первоначально происходит

фотовозбуждение электрона с двухвалентного иона европия в зону проводимости, что зарегистрировано по появлению фотопроводимости [12,13]. Затем зонный электрон захватывается трехвалентный самарий с соседним междуузельным зарядокомпенсирующим фтором. На третьем этапе происходит термоактивированная миграция междуузельного фтора от двухвалентного самария. На последнем этапе междуузельный фтор становится зарядовым компенсатором трехвалентного европия. Термоактивированный уход междуузельного фтора от самария доказан по одновременному увеличению интенсивности f–f-эмиссионных линий кубических ионов Sm²⁺ и уменьшению свечения тригональных центров Sm²⁺ в интервале температур 160–250 К [5]. Пик термодеполаризации, обусловленный миграцией междуузельного фтора вокруг трехвалентного иона лантаноида в кристаллах BaF₂, занимает область температур 160–220 К [10,14], что совпадает с температурным интервалом изменения симметрии самариевых центров в кристаллах BaF₂–Sm–Eu [5].

Отход междуузельного фтора от Sm²⁺ сопровождается не только изменением положений f–f-линий свечения, но и сдвигом f–d-полос поглощения [4,5]. В кристаллах BaF₂–Yb–Sm при нагревании со скоростью 16 deg/min увеличение оптической плотности на длине волны 565 nm, обусловленное сдвигом полосы (см. рис. 1), начиналось при температуре 190 К. Обнаруженная нами зависимость величины возмущения f–d-переходов от размера двухвалентного лантаноида качественно описывается сжатием решетки около лантаноида малого радиуса.

Обратный термический перенос от двухвалентных ионов-доноров Ho, Nd, Dy, Tm, Sm, Yb к трехвалентным ионам-акцепторам позволил нам установить энергии термической ионизации двухвалентных ионов (таблица) [6]. Экспериментальные энергии ионизации близки к энергиям, оцененным по модели [15,16].

Для всех исследованных ионов-доноров термическая ионизация происходит при температурах выше комнатной и может быть описана уравнением.



На первом этапе происходит термический выход электронов с ионов-доноров Ln₂ в зону проводимости, далее следует захват электрона ионом-акцептором Ln₁

Энергии ионизации двухвалентных лантаноидов в кристаллах BaF₂. (Для сравнения приведены энергии, рассчитанные по модели Доренбоса [15,16])

Ln ²⁺	Ho	Nd	Dy	Tm	Sm	Yb
E, (eV)	0.725	0.83	0.89	1.18	1.87	2.14
Model E, (eV)	0.725	0.83	0.89	1.18	1.87	2.14

и миграция междоузельного фтора к трехвалентному иону Ln_2 . Температура начала протекания реакции $T_1 > 300$ К является определяющей для протекания полной реакции поскольку T_1 существенно больше температуры миграции междоузельных фторов T_2 .

6. Заключение

В кристаллах BaF_2 активированных двумя разнородными лантаноидами Ln_1^{2+} (Yb^{2+} , Eu^{2+}) и Ln_2^{3+} (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) при освещении в ультрафиолетовых полосах двухвалентного лантаноида Ln_1^{2+} при комнатной температуре происходит перенос электрона с образованием Ln_2^{2+} в кубическом окружении. Фотообесцвечиванием при низких температурах наводятся полосы поглощения Ln_2^{2+} , сдвинутые в красную сторону. Величина красного сдвига растёт с уменьшением радиуса двухвалентного лантаноида от 200 см^{-1} для Nd, Sm до $330\text{--}350\text{ см}^{-1}$ для Tm, Yb.

Список литературы

- [1] П.П. Феофилов. Оптика и спектроскопия **12**, 4, 531 (1962).
- [2] В.А. Архангельская, М.Н. Киселева, В.М. Шрайбер. ФТТ **11**, 4, 869 (1969).
- [3] R.L. Fuller, D.S. McClure. Phys. Rev. B **43**, 27 (1991).
- [4] W. Mou, D.S. McClure. Phys. Rev. B **47**, 11031 (1993).
- [5] D.S. McClure. Tenth Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth and Transitional-Metal Ions / Ed. A.I. Ryskin, V.F. Masterov. In: Proc. SPIE (1996). V. 2706. P. 315.
- [6] E.A. Radzhabov, V.A. Kozlovsky. Rad. Meas. (2019). In print.
- [7] E.A. Раджабов, А.В. Егранов, Р.Ю. Шендрик. Оптика и спектроскопия **122**, 6, 939 (2017).
- [8] E.A. Radzhabov. Opt. Mater. **85**, 1, 127 (2018).
- [9] Y.Q. Jia. J. Solid State Chem. **95**, 1, 184 (1991).
- [10] E. Laredo, D.R. Figueroa, M. Puma. J. Phys. Colloques **41** (C6), 451 (1980).
- [11] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Phys. Rev. B **25**, 10, 6425 (1982).
- [12] C. Pedrini, D.S. McClure, C.H. Anderson. J. Chem. Phys. **70**, 11, 4959 (1979).
- [13] D.S. McClure, C. Pedrini. Phys. Rev. B **32**, 12, 8465 (1985).
- [14] C.G. Andeen, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, P.J. Welcher, R.J. Kimble, G.E. Matthews. J. Phys. C **14**, 24, 3557 (1981).
- [15] P. Dorenbos. J. Phys.: Condens. Matter. **15**, 17, 2645 (2003).
- [16] P. Dorenbos. ECS J. Solid State Sci. Technol. **2**, 2, R3001 (2013).

Редактор Д.В. Жуманов