

# Фотостимулированная кластеризация Eu и влияние на нее магнитного поля в кристаллах NaCl:Eu

© Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>, С.Н. Пашкевич<sup>2</sup>, Y. Tanimoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Оренбургский государственный университет,  
Оренбург, Россия

<sup>3</sup> Osaka-Ohtani University,  
Tondabayashi, Japan

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2010 г.)

В кристаллах NaCl, пересыщенных примесью Eu (0.1 at.%), ультрафиолетовый свет с длиной волны 200–370 nm инициирует спонтанную агрегацию примесно-вакансионных диполей  $\text{Eu}^{2+}-V_k^-$  в плоские преципитаты  $\text{EuCl}_2$ , лежащие в кристаллографической плоскости (013). Постоянное магнитное поле 15 T ускоряет фотостимулированное образование нанокластеров  $\text{EuCl}_2$  при температуре 300 K.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-03-00314 а), а также Osaka-Ohtani University (Japan).

## 1. Введение

Принято считать, что процесс образования кластеров примеси полностью определяется макроскопическими свойствами кристаллической решетки (упругие модули, фононный спектр и т.п.) и простыми характеристиками примесных атомов (размер атома, диффузионная подвижность и т.п.). Вместе с тем ряд экспериментов показывает, что наряду с этими факторами агрегирование примеси в кристаллах может сопровождаться электронными реакциями между парамагнитными центрами. Более того, электронные и спиновые процессы между атомами примеси влияют на кинетику и результат агрегации. Ряд недавно обнаруженных явлений свидетельствует о существенном влиянии электронного и спинового состояния примесных ионов на кинетику их агрегации. Например, было надежно установлено, что магнитное поле влияет на спин-зависимые стадии агрегации примеси Eu в ионных кристаллах NaCl:Eu [1–8]. При этом изменяется пластичность кристаллов [1–3], их оптические [4–6] и магнитные свойства [7,8]. В упомянутых экспериментах роль магнитного поля не сводится к намагничиванию крупных нанокластеров или выделений второй фазы. В [9] убедительно показано, что магнитное поле может управлять реакциями в парах ионов  $\text{Eu}^{2+}$  при их диффузионно-контролируемых встречах.

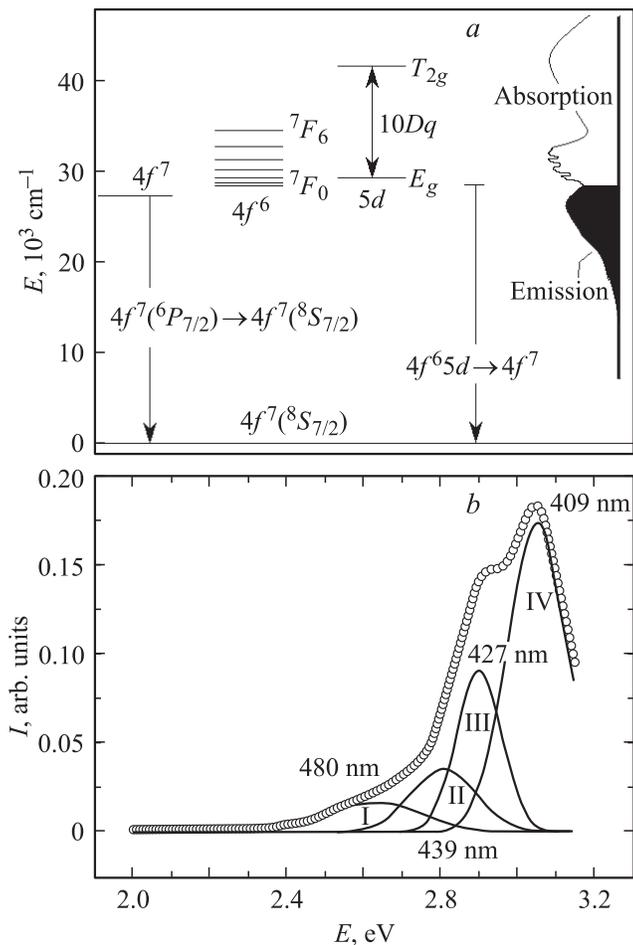
Поскольку диффузионно-контролируемая миграция диполей приводит к распределенным во времени встречам примесно-вакансионных диполей, влияние света или магнитного поля на эти редкие процессы трудно зарегистрировать экспериментально. Мгновенная концентрация встречающихся пар ионов слишком мала для этого. Поэтому в наших опытах были использованы кристаллы NaCl, сильно пересыщенные примесью Eu. В них содержалось 0.1 at.% Eu, в то время как пребывание примеси в диспергированном состоянии в течение длительного времени возможно в кристаллах со значительно мень-

шими концентрациями примеси на уровне  $10^{-3}$  at.%. Пересыщение примесью обеспечивает присутствие в кристаллах преципитатов, подробно описанных далее, а также локальных неравновесных областей с избыточным содержанием примесно-вакансионных диполей, не включенных в преципитаты. Эти области являются предшественниками преципитатов (выделений фазы  $\text{EuCl}_2$ ). В такой неравновесной системе внешние воздействия могут вызывать переход в термодинамически выгодное состояние. Можно предполагать, что свет или магнитное поле способны вызвать спонтанную кластеризацию в областях кристаллической решетки, пересыщенных примесно-вакансионными диполями  $\text{Eu}^{2+}$ .

Цель настоящей работы заключалась в создании экспериментальных условий для спонтанного кластерообразования примеси Eu под действием света и магнитного поля в локальных областях, пересыщенных примесно-вакансионными диполями  $\text{Eu}^{2+}$ .

## 2. Методика эксперимента

Редкоземельные ионы европия могут находиться в ионных кристаллах как в двухвалентном  $\text{Eu}^{2+}$ , так и в трехвалентном  $\text{Eu}^{3+}$  состоянии. Оптические свойства этих ионов обусловлены  $4f$ -электронами [10]. Поскольку электроны на оболочке  $4f$  расположены близко к ядру и экранированы оболочками  $5s$  и  $5p$ , при внедрении редкоземельных ионов в кристаллическую матрицу  $4f$ -электроны слабо возмущаются кристаллическим полем лигандов. Спектры поглощения и излучения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  состоят из двух серий линий (рис. 1, а): 1) слабоинтенсивных линий в длинноволновой части видимого диапазона, обусловленных запрещенными электронными переходами  $4f \rightarrow 4f$  (запрет частично снимается под действием кристаллического поля), 2) очень интенсивных линий, вызываемых разрешенными перехо-



**Рис. 1.** *a*) Схема энергетических уровней ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллической решетке NaCl [11]. Расщепление уровней  $E_g$  и  $T_{2g}$  кристаллическим полем, описываемое стандартным параметром  $10Dq$ , определяет расстояние между максимумами в спектре поглощения. Справа показано схематическое распределение интенсивностей переходов в спектрах поглощения и излучения иона  $\text{Eu}^{2+}$ . *b*) Спектр фотолюминесценции кристаллов NaCl:Eu и его разложение на гауссовы компоненты, соответствующие различным комплексам  $\text{Eu}^{2+}$ . Длина волны возбуждающего света 370 nm.

дами  $4f \rightarrow 5d$ , в фиолетовой и синей областях. Поскольку переходы  $4f \rightarrow 4f$  являются внутрицентровыми, т. е. электроны не покидают экранированную оболочку  $4f$ , положения линий  $4f \rightarrow 4f$  в спектрах фотолюминесценции практически не зависят от того, в какой кристалл внедрен ион, а также не изменяются при агрегировании примесных ионов в кластеры. В случае же переходов  $4f \rightarrow 5d$  один из электронов переходит с  $4f$ -оболочки на  $5d$ -оболочку, которая находится существенно дальше от ядра и подвергается сильному действию кристаллического поля. Поэтому положение линий  $4f \rightarrow 5d$  в спектре фотолюминесценции сильно зависит от кристаллической решетки, в которую внедрен ион, а также чувствительно к процессу формирования кластеров.

В основном состоянии ион  $\text{Eu}^{2+}$  имеет семь внешних  $4f$ -электронов и в соответствии с правилом Хунда обладает основным термом  ${}^8S_{7/2}$ . Самые низкие возбужденные состояния могут быть образованы внутри конфигурации  $4f^7$ :  ${}^6P_{7/2}$ ,  ${}^6P_{5/2}$  и т. д., или из состояний электронной конфигурации  $4f^65d$  (рис. 1, *a*). В последнем случае шесть  $4f$ -электронов дают семь термов от  ${}^7F_0$  до  ${}^7F_6$  без учета взаимодействия с  $5d$ -электроном. Если взаимодействие между  $5d$ -электроном и  $4f^6$ -электронами достаточно сильное, то термы  ${}^7F_0$ – ${}^7F_6$  смешиваются с  $E_g$  и  $T_{2g}$ , и наблюдается большое количество узких разрешенных линий в спектрах поглощения и излучения. В противоположном случае, когда взаимодействие между  $d$ - и  $f$ -электронами относительно слабое, в спектрах возбуждения наблюдаются две широкие полосы, отвечающие электронным переходам  $4f^65d(E_g) \rightarrow 4f^7$  и  $4f^65d(T_{2g}) \rightarrow 4f^7$ . Именно этот последний случай реализуется для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах NaCl (см. левую часть рис. 1, *a*).

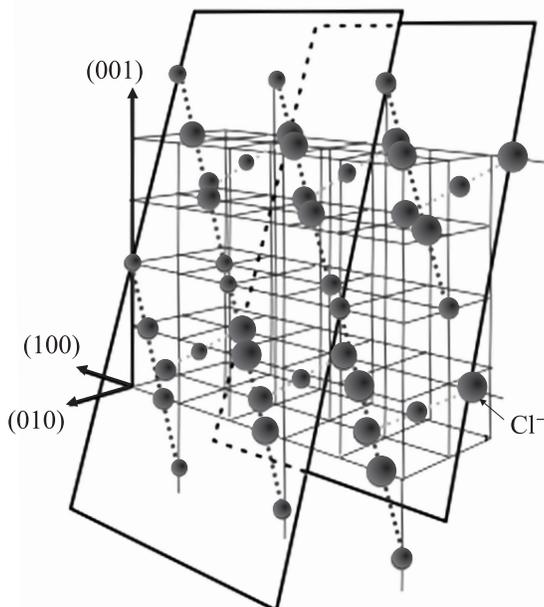
Ион  $\text{Eu}^{2+}$  является примесью и имеет кубическую симметрию окружения с шестью ближайшими лигандами в ионных кристаллах NaCl. Расщепление между этими подуровнями определяется параметром  $10Dq$ , хорошо известным в теории кристаллического поля [10]. Этот параметр управляет положением полос люминесценции различных кластеров, позволяя различать их в спектрах фотолюминесценции.

В опытах использовали кристаллы NaCl:Eu массой  $\sim 0.1$  г, содержащие  $\sim 0.1$  ат.%  $\text{Eu}^{2+}$ . Кристаллы были выращены методом Чохральского в атмосфере сухого аргона. Легирование осуществлялось добавлением в расплав известного количества  $\text{EuCl}_2$ , предварительно восстановленного из  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллов исследовали при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра Jasco-777 (Shimadzu), возбуждая свечение светом с длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  nm и регистрируя свечение в диапазоне длин волн  $\lambda = 380$ – $700$  nm. В опытах использовали сверхпроводящий магнит JMTD-LH15T40, позволяющий производить измерения в постоянном магнитном поле до 15 Т при комнатной температуре. Спектрофлуориметр был снабжен двумя длинными световодами (1.5 м) для передачи возбуждающего света и приема фотолюминесценции кристалла, находящегося в вертикальном отверстии сверхпроводящего магнита в зоне сильного магнитного поля 15 Т. Таким образом, спектрофлуориметр находился далеко за пределами зоны действия магнитного поля, которое не оказывало влияния на его работу. Кристаллы облучали ультрафиолетовым светом ксеноновой лампы, пропущенным через светофильтр 200–370 nm, кварцевую линзу, а также водяной фильтр, предотвращающий пропускание инфракрасного облучения и нагрев образца. Используемый нами интервал длин волн перекрывал длины волн возбуждения всех возможных переходов ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , представленных на рис. 1, *a*. Использование света в диапазоне длин волн

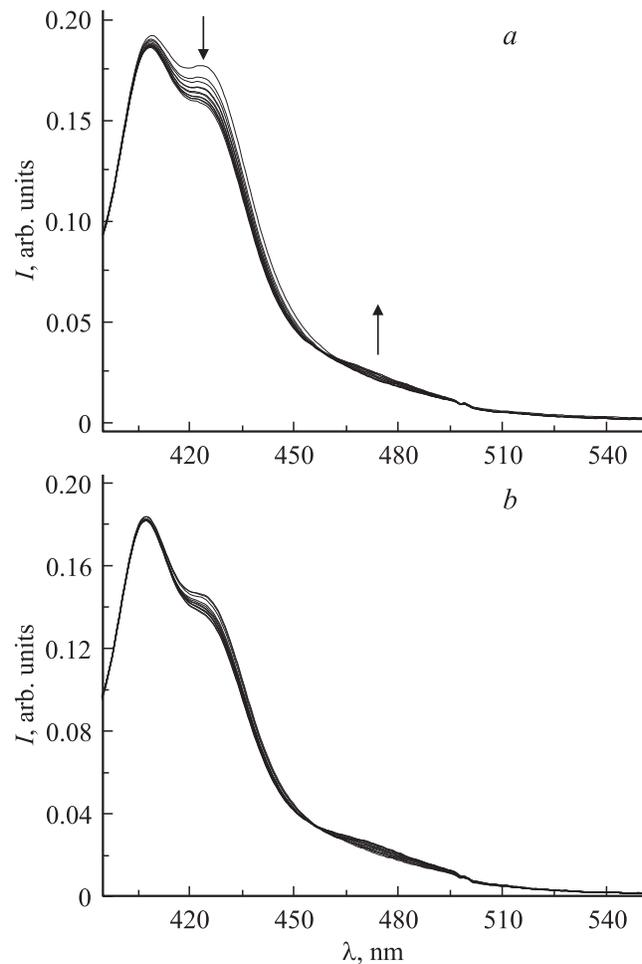
200–370 nm позволяло в  $10^4$  раз увеличить интенсивность света, которым облучался образец, по сравнению с интенсивностью света, используемого для измерения спектров фотолюминесценции. Влиянием освещения кристаллов на процессы в подсистеме примеси во время записи спектров можно было пренебречь. Максимальная энергия квантов света 6.0 eV (при 200 nm) была меньше ширины запрещенной зоны  $E_g = 7.2$  eV кристалла NaCl.

На рис. 1, *b* показаны спектры фотолюминесценции кристаллов NaCl:Eu при комнатной температуре при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{ex} = 370$  nm. Длина волны возбуждающего света соответствовала максимуму в спектре возбуждения фотолюминесценции, отвечающему разрешенным по симметрии переходам. Спектр фотолюминесценции состоит из четырех полос, расположенных при 3.03 eV (409 nm), 2.90 eV (427 nm), 2.83 eV (439 nm) и 2.58 eV (480 nm). Полосу излучения с длиной волны 427 nm приписывают свечению изолированных примесно-вакансионных диполей и их малоатомных кластеров (димеров, тримеров и т.д.). Полоса 409 nm отвечает свечению примесной фазы  $\text{EuCl}_2$ , полосы 439 и 480 nm — излучению плоских двумерных преципитатов, упорядоченных вдоль плоскостей (111) и (013) соответственно. Выводы о природе полос подтверждены с помощью электронной микроскопии [11,12], а их структура определена методом рентгеновской дифракции (см., например, структуру преципитатов, излучающих при 480 nm, рис. 2 [12]).

Разложение спектров на гауссовы компоненты производили в координатах  $I(E)$ , где  $I$  — интенсивность,  $E$  — энергия квантов света (рис. 1, *b*). Для удобства иден-



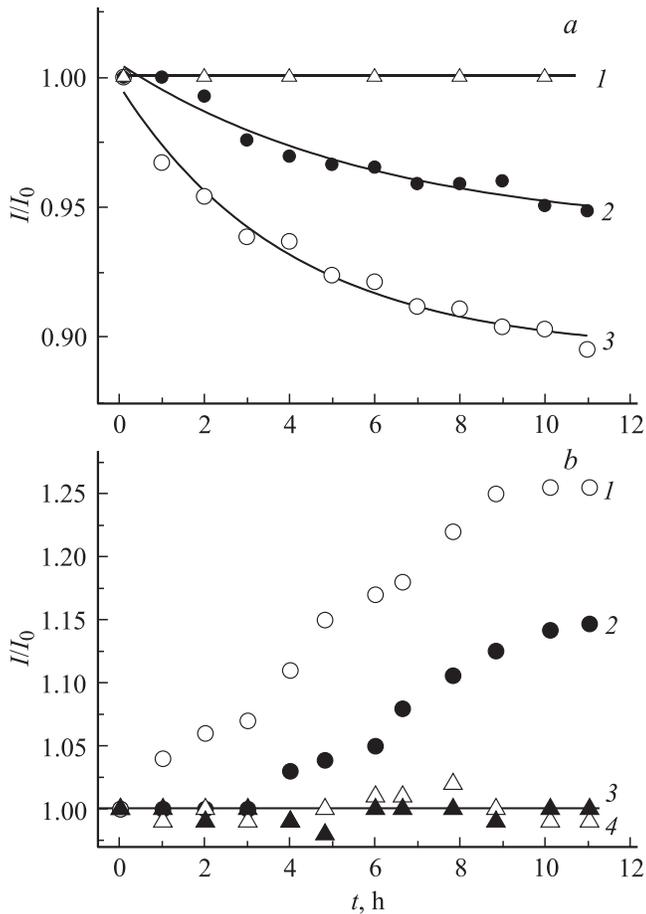
**Рис. 2.** Атомная структура плоских двумерных преципитатов  $\text{EuCl}_2$ , упорядоченных в плоскости (013), с максимумом излучения при 480 nm [12].



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции кристаллов NaCl:Eu, полученные с промежутком во времени 1 h в условиях постоянного облучения кристаллов светом с длиной волны 200–370 nm. *a* — в магнитном поле 15 T, *b* — в отсутствие магнитного поля. Длина волны возбуждающего света 370 nm.

тификации полос люминесценции использовали также спектры в координатах  $I(\lambda)$  (рис. 3). Измерение спектра люминесценции производилось в течение 3–5 min, так что в процессе измерения возбуждающий свет не влиял на кластеры Eu. В кристаллах, которые пребывали в темноте в промежутках между короткими измерениями, каких-либо изменений в спектрах фотолюминесценции не наблюдалось (см., например, зависимость интенсивности полосы при 427 nm от времени, рис. 4, *a*). Магнитное поле в отсутствие ультрафиолетового света также не вызывало изменений в спектрах фотолюминесценции.

Отметим, что артефакты, связанные с нагревом образца светом, были исключены, поскольку нагрев не превышал 1–2 K, а из независимых опытов известно, что для термического изменения спектров фотолюминесценции требуется повышение температуры на десятки градусов. Было проверено, что на результаты экспериментов не



**Рис. 4.** Временные зависимости интегральных интенсивностей  $I$  полос в спектре фотолюминесценции кристаллов NaCl:Eu, нормированных на интегральные интенсивности соответствующих полос в начальный момент времени  $I_0$ . *a*) — для полосы с максимумом 427 nm в отсутствие облучения между измерениями (1), при облучении ультрафиолетовым светом в промежутках между измерениями в отсутствие магнитного поля (2), при облучении ультрафиолетовым светом в промежутках между измерениями в магнитном поле 15 T (3). Сплошные линии проведены для облегчения восприятия. *b*) — для полосы с максимумом при 480 nm при облучении ультрафиолетовым светом в промежутках между измерениями в магнитном поле 15 T (1) и в отсутствие магнитного поля (2), а также для полосы с максимумом 409 nm в отсутствие магнитного поля (3) и в магнитном поле 15 T (4).

могли повлиять вариации интенсивности света или чувствительности регистрирующего устройства во времени.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В первой серии опытов исследовали влияние света на состояние примеси в отсутствие магнитного поля. Если кристаллы в промежутках между регулярными измерениями спектров фотолюминесценции пребывали не в темноте, а под действием ультрафиолетового света с

длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 200\text{--}370$  nm, в спектре наблюдалось перераспределение интенсивности полос люминесценции (рис. 3, *a*). Под действием света полоса при 480 nm усиливалась, а полоса при 427 nm становилась менее интенсивной. Остальные две полосы люминесценции при 409 и 439 nm оставались практически неизменными. Случайные вариации интегральной интенсивности полосы 409 nm во времени дают представление о величине разброса экспериментальных данных (рис. 4, *b*). Относительные изменения интегральных интенсивностей полос 480 и 427 nm в зависимости от времени фотоэкспозиции показаны на рис. 4. По абсолютной величине возрастные изменения интенсивности в полосе 480 nm было в 3 раза меньше, чем уменьшение интенсивности в полосе 427 nm. Это хорошо согласуется с тем, что квантовый выход фотолюминесценции в преципитатах EuCl<sub>2</sub> составляет  $\sim 30\%$  от квантового выхода фотолюминесценции индивидуальных примесно-вакансионных диполей в полосе 427 nm [11,12].

Учитывая известное из литературы отнесение полос фотолюминесценции к определенным типам кластеров [11,12], можно сделать вывод, что под действием ультрафиолетового света происходит превращение примесно-вакансионных диполей в плоские двумерные преципитаты, упорядоченные вдоль плоскости (013).

Если учесть различие квантовых выходов преципитатов и примесно-вакансионных диполей, из анализа интенсивностей линий в спектрах фотолюминесценции можно оценить долю примеси, пребывающей в кристаллической решетке в виде отдельных примесно-вакансионных диполей. Эта доля составляет 10–20% от всей примеси и соответствует концентрации примесно-вакансионных диполей  $\sim 0.01$  at.% в кристалле. Если считать, что примесно-вакансионные диполи распределены в кристаллической решетке равномерно, то среднее расстояние между ними составляет около  $d \sim 100$  Å при концентрации европия 0.01%. Тогда время ожидания встречи двух диполей в результате их случайных термоактивированных скачков составляет  $t \sim d^2/2D \sim 1.8 \cdot 10^5$  s ( $\sim 50$  h) при коэффициенте диффузии диполей двухвалентных примесей  $D \sim 10^{-22}$  m<sup>2</sup>/s в кристаллах NaCl при комнатной температуре [13]. Вряд ли можно ожидать, что случайные миграции равномерно распределенных примесно-вакансионных диполей за время  $3.6 \cdot 10^4$  s, в течение которого производилась фотоэкспозиция, могут привести к диффузионно-контролируемому образованию преципитатов EuCl<sub>2</sub>. Поэтому полученные данные следует относить к областям кристаллической решетки, в которых расстояния между примесно-вакансионными диполями были значительно меньше, чем расстояние  $d \sim 100$  Å, рассчитанное в предположении о равномерном распределении диполей. Таким образом, из полученных данных о кинетике образования двумерных преципитатов, упорядоченных вдоль плоскости (013), следует, что преципитаты образуются в областях, сильно пересыщенных примесно-вакансионными диполями.

Диффузионная подвижность может не играть значительной роли в образовании преципитатов. Известно, что при образовании кластеров в решетке NaCl примесно-вакансионные диполи преодолевают кулоновские локальные барьеры, подстраивая ориентацию оси диполя под ориентацию оси соседнего диполя путем вращения [14]. Потенциальные барьеры для такого вращения имеют значительно меньшие энергии активации  $\sim 0.1-0.2$  eV по сравнению с энергией активации диффузии 0.7 eV [14]. Поэтому небольшого промежутка времени должно хватать для термоактивированного преобразования близко расположенных примесно-вакансионных диполей в когерентную фазу EuCl<sub>2</sub>. Можно предполагать, что изменение электронного состояния оболочки Eu<sup>2+</sup> под действием света понижает барьер для вращательного движения диполей, приводя к ускоренному образованию фазы EuCl<sub>2</sub>. Поскольку в отсутствие ультрафиолетового облучения никаких изменений спектров фотолюминесценции кристаллов не наблюдалось в течение длительного времени, обнаруженная кластеризация под действием света может рассматриваться как критическое явление в среде с пересыщенной концентрацией примеси.

Во второй серии опытов исследовали кинетику фотостимулированного преобразования примесной подсистемы Eu в постоянном магнитном поле 15 Т. Эти опыты проводились в сверхпроводящем магните при 300 К. Установлено, что магнитное поле приводит к ускорению и углублению процессов преобразования индивидуальных примесно-вакансионных диполей в преципитаты EuCl<sub>2</sub> (рис. 4). Полученные данные качественно подтвердились на четырех парах образцов, исследованных в магнитном поле и в его отсутствие.

Величина эффекта, вызываемого магнитным полем, в полосе 427 nm относительно велика и соответствует двукратному увеличению доли диполей, преобразованных в фазу EuCl<sub>2</sub>. Однако по абсолютной величине уменьшение интенсивности примесно-вакансионных диполей в магнитном поле не превышает 5–7% величины.

В работах [1–9] обсуждались эффекты влияния магнитного поля 1–5 Т на физические свойства кристаллов, которые изменялись на 30–50%, в том числе в кристаллах NaCl:Eu. В качестве причины влияния магнитного поля рассматривалось его влияние на кинетику спин-зависимых реакций в парах ионов. Для объяснения небольших эффектов  $\sim 5\%$  влияния магнитного поля на фотолюминесценцию в настоящей работе нет необходимости рассматривать короткоживущие нетермализованные пары дефектов. В самом деле, в настоящей работе используется сильное магнитное поле  $B = 15$  Т, а спин ионов европия  $S = 7/2$  довольно большой. Поэтому отношение зеемановской энергии  $\sim \mu_B S g B$  отдельного иона Eu<sup>2+</sup> к средней энергии термических флуктуаций  $\sim kT$  достигает 7% величины при 300 К ( $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g = 2$  —  $g$ -фактор). Это делает возможным объяснение наблюдаемого влияния магнитного поля на фотолюминесценцию в рамках представлений о равновесной

системе спинов. Можно предполагать, что магнитное поле приводит к преимущественной ориентации спинов 5–7% отдельных диполей, стимулируя этим облегченное протекание электронных процессов, сопровождающих образование химических связей Eu<sup>2+</sup>–Cl<sup>–</sup> в преципитатах EuCl<sub>2</sub>. Не исключены и более простые объяснения. Например, магнитное поле может стимулировать переориентацию примесно-вакансионных диполей, обладающих анизотропией магнитной восприимчивости. В этом случае роль магнитного поля может заключаться в ориентировании диполей вдоль направлений, благоприятствующих росту преципитатов EuCl<sub>2</sub>. В литературе описано много экспериментальных ситуаций, когда рост диамагнитных кристаллов эффективно управляется магнитным полем потому, что возникает термодинамическая выгода и ориентация магнитно-анизотропных частиц. Детальное установление возможных механизмов влияния поля на кластеризацию примеси в условиях, когда магнитное поле уже не может считаться „слабым“, требует дополнительных исследований.

#### 4. Выводы

1) Обнаружено, что облучение кристаллов NaCl:Eu ультрафиолетовым светом с длиной волны 200–370 nm в течение 10 h вызывает уменьшение интегральной интенсивности люминесценции примесно-вакансионных диполей с максимумом излучения при 437 nm в пользу плоских двумерных преципитатов EuCl<sub>2</sub>, упорядоченных в плоскости (013) с максимумом излучения при 480 nm. Ультрафиолетовый свет способствует агрегации примесно-вакансионных диполей в преципитаты.

2) Магнитное поле 15 Т ускоряет фотостимулированное преобразование диполей в плоские преципитаты EuCl<sub>2</sub>, увеличивая долю последних на 5% по сравнению с экспериментами в отсутствие магнитного поля. Величина наблюдаемого магнитооптического эффекта соответствует отношению зеемановской энергии к средней энергии термических флуктуаций.

#### Список литературы

- [1] L. Dunin-Barkovskii, R. Morgunov, Y. Tanimoto. *Solid State Phenomena* **115**, 2513 (2006).
- [2] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков. *ФТТ* **43**, 1632 (2001).
- [3] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, И.Н. Трофимова, Д.В. Якунин. *ФТТ* **45**, 257 (2003).
- [4] Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак, А.А. Баскаков, Б.К. Пономарев, В.И. Кулаков. *Письма в ЖЭТФ* **76**, 366 (2002).
- [5] Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак, А.А. Баскаков, Y. Tanimoto. *ЖЭТФ* **124**, 840 (2003).
- [6] Yu.A. Ossypian, R.B. Morgunov, A.A. Baskakov, S.Z. Shmurak, Y. Tanimoto. *Phys. Status Solidi A* **201**, 1, 148 (2004).
- [7] А.А. Баскаков, Л.Р. Дунин-Барковский, Р.Б. Моргунов, Y. Tanimoto, С.З. Шмурак. *ЖЭТФ* **127**, 74 (2005).

- [8] R. Morgunov, A. Baskakov, I. Blokhin, L. Dunin-Barkovskii, S. Shmurak, Y. Tanimoto. *Solid State Phenomena* **115**, 2564 (2006).
- [9] Р.Б. Моргунов, А.Л. Бучаченко. *ЖЭТФ* **136**, 505 (2009).
- [10] М.А. Ельяшевич. *Спектры редких земель*. Наука, М. (1953). 456 с.
- [11] J. Rubio. *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 101 (1991).
- [12] J.M. Garcia, J.A. Hernandez, E.H. Carillo, J.O. Rubio. *Phys. Rev. B* **21**, 5012 (1980).
- [13] S. Unger, M.M. Perlman. *Phys. Rev. B* **12**, 2, 809 (1975).
- [14] J. Strutt, E. Lilley. *Phys. Status Solidi A* **33**, 229 (1976).