

# Кинетика преобразования димеров $\text{Eu}^{2+}$ в кристаллах $\text{NaCl}$ в постоянном магнитном поле 15 Т

© Р.Б. Моргунов<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>, М.А. Баширов<sup>\*\*</sup>, Ю.В. Малютин<sup>\*\*</sup>, В.Л. Бердинский<sup>\*\*</sup>, Y.Tanimoto<sup>\*\*\*</sup>

\* Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\*\* Оренбургский государственный университет,  
460018 Оренбург, Россия

\*\*\* Graduated School of Sciences, Hiroshima University,  
739-8526 Higashi-Hiroshima, Japan

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2006 г.)

Обнаружено влияние постоянного магнитного поля до 15 Т на спектры возбуждения фотолюминесценции в кристаллах  $\text{NaCl}:\text{Eu}$ . Установлено, что магнитное поле изменяет спектры возбуждения начиная со стадии, когда в кристаллах диффузионным путем образуются димеры. Присутствие магнитного поля на более ранних стадиях агрегирования примеси ведет к изменению кинетики накопления димеров. Обнаружены короткие (по сравнению с временами агрегации) стадии магнитостимулированного преобразования димеров, которые протекают в течение 10–15 мин при комнатной температуре в постоянном магнитном поле 15 Т. Исследование люминесценции димеров, являющихся основными стопорами для дислокаций в кристаллах  $\text{NaCl}:\text{Eu}$ , позволяет объяснить особенности магнитопластического эффекта, обнаруженного ранее в этих кристаллах.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке, РФФИ (грант № 04-02-17576) и Japanese Society for the Promotion of Science.

PACS: 61.72.Nh, 78.55.Fv

## 1. Введение

В [1] было обнаружено, что импульсное магнитное поле с индукцией до 25 Т влияет на спектры возбуждения фотолюминесценции в закаленных кристаллах  $\text{NaCl}:\text{Eu}$ , если после закалки они выдерживаются в течение 30–70 ч при комнатной температуре. За это время в кристаллах путем агрегации успевают образоваться зародышевые кластеры диполей европия, состоящие из нескольких ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Как было установлено в [2], магнитное поле изменяет полный спин димеров, инициируя переориентацию спинов внутри их. Это в свою очередь ведет к изменению знака обменного взаимодействия, нарушению баланса электростатических сил и условий квазиравновесия димера. В настоящее время неизвестно, разрушаются ли димеры под действием магнитного поля, или изменяется их атомная конфигурация (взаимное расположение ионов европия и вакансий внутри их). Трудности в установлении типа и роли промежуточных состояний магниточувствительных димеров (МД) связаны с тем, что отсутствуют данные о кинетике преобразования этих дефектов в магнитном поле. До сих пор сравнивали лишь начальное состояние (до обработки в магнитном поле) и конечное состояние димеров (после выключения магнитного поля) [1–4]. Попытки исследования кинетики преобразования димеров сводились к ожиданию определенной степени агрегированности примеси в отсутствие магнитного поля. Возможность использования постоянного, а не импульсного магнитного поля и исследования его влияния на фотолюминесцен-

цию димеров значительно упрощает упомянутую выше задачу.

Цель настоящей работы состоит в установлении закономерностей преобразования МД в условиях, когда агрегирование примеси происходит в присутствии магнитного поля, а также в исследовании кинетики переходного процесса, вызванного в димерах магнитным полем.

## 2. Методика эксперимента

В опытах использовались кристаллы  $\text{NaCl}:\text{Eu}$  массой  $\sim 0.1$  г, содержащие  $\sim 600$  ppm  $\text{Eu}^{2+}$ . Кристаллы были выращены по методу 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 спектрофотометра Jasco-777, осуществляя возбуждение светом с длиной волны  $\lambda = 300\text{--}420$  нм и регистрируя свечение на длине волны  $\lambda = 430$  нм (эта длина волны соответствует люминесценции диполей и их маленьких кластеров: димеров, тримеров [5–7]). В опытах использовался лабораторный сверхпроводящий магнит JMTD-LH15T40, позволяющий подвергать образцы воздействию постоянного магнитного поля до 15 Т при комнатной температуре. Закаливание кристаллов перед экспериментами, как и в [1–4], производилось при температуре 500°C в течение часа с последующим охлаждением до комнатной температуры на медной поверхности.

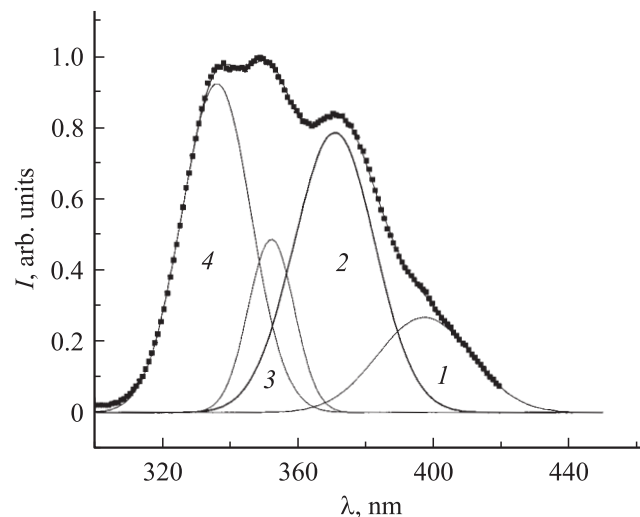
Известно, что возбуждение светом ионов  $\text{Eu}^{2+}$  инициирует переходы с уровня  $4f^7$  на уровень  $4f^65d$ , расщепленный в кристаллическом поле на два подуровня различной симметрии  $t_{2g}$  и  $e_g$ . Из состояния с симметрией  $e_g$  с наибольшей ( $\sim 99\%$ ) вероятностью происходит излучательная релаксация возбужденных ионов, в то время как переход из состояния  $t_{2g}$  может происходить двумя способами: либо путем многофононной полностью безызлучательной релаксации, либо путем безызлучательного перехода на уровень  $e_g$  с последующим излучением при переходе с уровня  $e_g$  в основное состояние  $4f^7$ .

Наличие нескольких линий в спектре возбуждения фотолюминесценции (рис. 1) объясняется сосуществованием нескольких типов мелких кластеров, которые имеются в кристалле после закаливания [5–7]. По мере агрегации отдельных диполей европия интенсивности этих линий перераспределяются, а магнитные свойства кристаллов также начинают отличаться от исходных [1–4]. Перераспределение интенсивности линий в спектре возбуждения в результате внешних воздействий является индикатором перестройки атомной структуры кластеров. Это следует из того факта, что расщепление возбужденных уровней различной симметрии  $t_{2g}$  и  $e_g$  зависит от кристаллического поля и окружения иона  $\text{Eu}^{2+}$  [5–7]. Зная из [1], что магнитное поле влияет на перераспределение полос, из которых состоит низкоэнергетическая полоса, соответствующая возбуждению на уровень  $e_g$ , мы исследовали в дальнейшем только этот эффект, не рассматривая высокоэнергетическую полосу при длинах волн  $\lambda < 300 \text{ nm}$ .

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены низкоэнергетическая часть спектра возбуждения кристалла  $\text{NaCl:Eu}$  и его аппроксимация четырьмя линиями гауссовой формы. Из рис. 1 видно, что расчетная кривая хорошо совпадает с экспериментальными точками, а наличие каждого из пиков убедительно доказывается соответствующими „полочками“ на спектре. Такую же процедуру разложения спектра на составляющие применяли для всех исследуемых кристаллов, определяя интегральную интенсивность каждой линии как ее площадь, нормированную на интенсивность свечения салицилата натрия, обладающего квантовым выходом, не зависящим от длины волны в исследуемом диапазоне длин волн. Таким образом была учтена спектральная характеристика источника света.

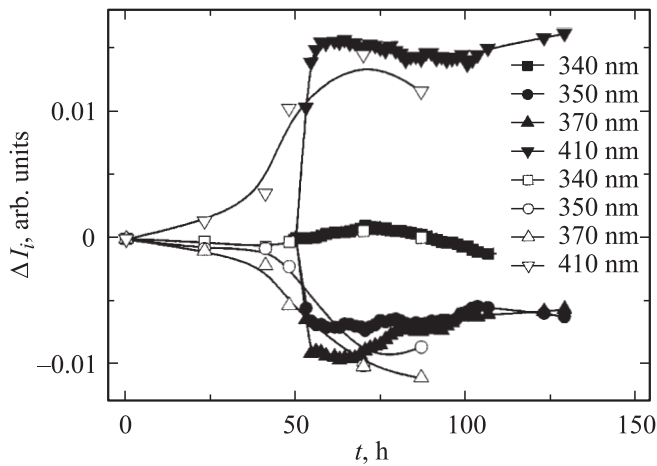
Нами было произведено три серии опытов. В первой серии опытов кристаллы после закаливания выдерживались при комнатной температуре в течение 50 h, затем измерялся спектр возбуждения фотолюминесценции, после этого кристаллы помещались в магнитное поле 15 T и выдерживались определенное время. Затем снова измерялся спектр возбуждения и кристаллы снова



**Рис. 1.** Спектр возбуждения кристаллов  $\text{NaCl:Eu}$  при 290 K через 5 h после закаливания. Сплошными линиями показаны гауссовы компоненты спектра. Точки — экспериментальные данные. Люминесценция измерялась на длине волны 430 nm. В тексте пики пронумерованы цифрами 1–4 в соответствии с нумерацией на рисунке.

помещались в магнитное поле. Таким образом получали спектры возбуждения фотолюминесценции при разных временах выдержки кристаллов в магнитном поле 15 T. Одновременно спектры возбуждения измерялись для контрольного образца, который не помещали в магнитное поле, но все остальные экспериментальные процедуры были точно такими же, как и для образца, выдерживаемого в магнитном поле. После измерений спектры возбуждения обоих образцов (исследуемого в магнитном поле и контрольного) раскладывались на составляющие (как это показано выше, рис. 1) и определялась интегральная площадь под каждой из линий 1–4. Далее величины площадей нормировались на общую интенсивность спектра. Таким образом, полная площадь каждого спектра принималась равной единице. При этом вне поля зрения оставались возможные изменения интегральной интенсивности кристаллов под действием магнитного поля, а основное внимание было сосредоточено на исследовании относительных изменений в спектрах возбуждения фотолюминесценции, т. е. предметом исследования было перераспределение интенсивности полос спектра возбуждения под действием магнитного поля. На наш взгляд, обнаружение эффектов перераспределения интенсивностей в спектрах является более надежным доказательством влияния магнитного поля на фотолюминесценцию, чем опыты, где пытаются обнаружить абсолютные изменения. Это связано с трудностями калибровки абсолютной интенсивности в условиях, когда образец вынимается из установки и вставляется обратно.

При каждом значении времени, прошедшего после закаливания, изучалось два спектра: исследуемого и кон-



**Рис. 2.** Разности интенсивностей полос 1–4 для исследуемого и контрольного образцов как функции времени, прошедшего после закалывания кристаллов. В магнитное поле 15 Т исследуемые образцы помещались через 50 h выдержки после закалывания (темные символы) либо сразу после закалывания (светлые символы).

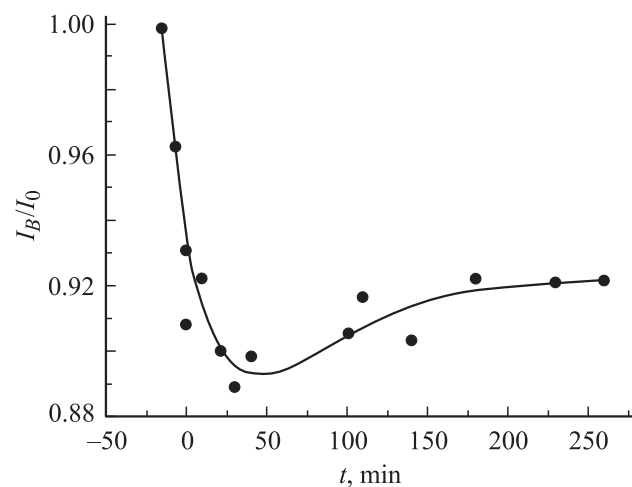
контрольного образцов. Для получения информации о том, какие полосы чувствительны к магнитному полю, площади линий исследуемого образца вычитались из площадей соответствующих линий контрольного образца. Разность этих площадей для каждой из линий отдельно представлялась как функция времени (рис. 2). Каждая точка на рис. 2 получена усреднением не менее трех–пяти пар образцов. Установлено, что полоса при 340 nm остается без изменений, интенсивность полосы при 410 nm увеличивается, а полос с центрами при 350 и 370 nm уменьшается. На рис. 2 показано также поведение суммарной интенсивности полос, которое практически не изменяется в процессе экспозиции кристалла в магнитном поле. Начальный переходный участок, на котором происходят быстрые изменения интенсивности полос, как видно из дальнейшего, характеризуется более сложной кинетикой по сравнению с наблюдаемой на рис. 2 при редких измерениях с периодом в 1–2 h.

Во второй серии контрольные образцы подготавливали точно так же, как и в первой серии, однако исследуемые образцы помещались в магнитное поле сразу же после закалывания. Из рис. 2 следует, что наблюдается качественное соответствие результатов опытов первой и второй серий, т. е. полоса при 340 nm (полоса 1) остается без изменений, интенсивность полосы 4 при 410 nm увеличивается, а полос с центрами при 350 nm (полоса 2) и 370 nm (полоса 3) уменьшается. Однако кинетика преобразования димеров в магнитном поле немного отличается от наблюдаемой для образцов первой серии. Из рис. 2 видно, что отклонения интенсивности полос от их значений в контрольном образце имеют место уже в первые часы после закалывания. В тех опытах, где кристаллы помещались в магнитное поле сразу после закалки, наблюдалось постепенное преобразование цен-

тров, а в тех опытах, где имело место накопление магниточувствительных кластеров в течение 50 h, магнитное поле в течение короткого времени преобразовывало накопившиеся кластеры в новую конфигурацию, изменяя распределение интенсивностей в спектрах возбуждения фотолюминесценции.

В третьей серии опытов переходный процесс, который происходит при помещении кристаллов в магнитное поле через 50 h после закалывания, исследовался с временным разрешением 10 min, т. е. спектры возбуждения фотолюминесценции измеряли каждый 10 min, вынимая образец из магнита. На рис. 3 показана зависимость интегральной интенсивности полосы 3 от времени выдержки кристаллов в магнитном поле. Немонотонный характер этой зависимости указывает на то, что магнитным полем инициируются как минимум два конкурирующих процесса, приводящие к противоположным результатам. В опытах с импульсным магнитным полем или с низким временным разрешением (как на рис. 2) об изменениях, индуцированных магнитным полем, судили по разнице (или отношению) интенсивностей полос, соответствующей времени  $t > 200$  min на рис. 3. Поэтому обнаружить и исследовать переходный процесс в магнитном поле ранее не удавалось. Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружены сравнительно короткие стадии переходного процесса, инициируемого магнитным полем в димерах. Отметим, что в контрольных образцах, не подвергавшихся действию магнитного поля, в течение 250 min не было обнаружено изменений интенсивности полосы 3, т. е.  $\Delta I_3 = 0$ .

Переходя к обсуждению, отметим, что рис. 2 характеризуется переходными процессами с постоянной



**Рис. 3.** Интенсивность полосы 3 в исследуемом в магнитном поле 15 Т образце  $I_B$ , нормированная на интенсивность этой же полосы в контрольном образце  $I_0$ , как функция времени  $t$ , прошедшего после помещения исследуемого кристалла в магнитное поле. Исследуемый и контрольный образцы были выдержаны при комнатной температуре вне магнитного поля в течение 50 h после закалывания. Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных данных.

времени  $\sim 50\text{--}100$  h. Как было показано ранее [1–4], эти времена соответствуют диффузионно-контролируемому образованию димеров из отдельных примесно-вакансионных диполей. При накоплении МД в отсутствие магнитного поля наблюдается резкое изменение интенсивностей полос в спектре. В присутствии магнитного поля МД, очевидно, преобразуются по мере их образования в другие типы димеров, не чувствительные к магнитному полю, а свободные диполи, из которых образуются МД, исчерпываются через 50 h агрегации. Поэтому после 50 h агрегирования наблюдается насыщение величины  $\Delta I_i$  на временных зависимостях. Это означает, что небольшое количество МД образуется сразу после закаливания. Очевидно, что близко расположенные диполи способны встретиться и образовать димер за времена более короткие чем 50 h.

Характерные времена процессов на рис. 3 на много порядков величины меньше диффузионных времен и, следовательно, отражают кинетику внутрицентровых процессов, вызванных магнитным полем внутри димеров. Как известно, кинетика внутрицентровых процессов описывается экспоненциальной зависимостью от времени. Можно предполагать, что под действием магнитного поля происходит распад димеров с постоянной времени  $t_1$  и образованием димеров другого типа с постоянной времени  $t_2$ . Первый процесс приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, а второй — к ее увеличению. В рамках этого предположения зависимость отношения интенсивности полосы  $\beta$  в исследуемом в магнитном поле образце  $I_B$  к интенсивности этой полосы в контрольном образце  $I_0$  может быть описана следующей формулой:  $I_B(t)/I_0 = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2(1 - \exp(-t/t_2))$ . Аппроксимация экспериментальной зависимости этой формулой (рис. 3) дает близкие значения постоянных времени:  $t_1 = 37$  min и  $t_2 = 42$  min. Разумеется, эти времена значительно больше, чем длительность любых электронно-спиновых процессов (спиновой конверсии, спиновой релаксации и т.п.). Они характеризуют длительность внутрицентральной атомарной перестройки МД.

В заключение отметим, что в исследуемых кристаллах ионы европия и их кластеры (например, димеры) являются основными препятствиями для движения дислокаций. Они создают вокруг себя поля упругих напряжений, тормозящие движение дислокаций. Поскольку димеры различных типов характеризуются разным распределением упругих напряжений, их „прозрачность“ для движущихся дислокаций также различается. В результате наблюдаемая нами перестройка структуры димеров приводит к изменению подвижности дислокаций и пластичности кристаллов. Поэтому полученные нами данные имеют прямое отношение к магнитопластическим эффектам, обнаруженным в кристаллах  $\text{NaCl}:\text{Eu}$  в работах [8–10], где максимальная величина магнитопластического эффекта также наблюдалась через 50 h после закаливания кристаллов.

## 4. Выводы

- 1) Обнаружено влияние постоянного магнитного поля на спектры возбуждения фотолюминесценции в закаленных кристаллах  $\text{NaCl}:\text{Eu}$ .
- 2) Установлено, что МД образуются уже в первые часы после закаливания и их преобразование в магнитном поле изменяет кинетику диффузионно-контролируемого образования и накопления МД.
- 3) Выявлены неизвестные ранее короткие (по сравнению с диффузионными временами) стадии переходного процесса в магнитном поле. Предполагается, что они соответствуют внутрицентровым атомарным перестройкам димеров, заключающимся в распаде и последующем образовании димеров другого сорта.

## Список литературы

- [1] Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак, А.А. Баскаков, Б.К. Пономарев, В.И. Кулаков. Письма в ЖЭТФ **76**, 366 (2002).
- [2] А.А. Баскаков, Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак, Л.Р. Дунин-Барковский, Й. Танимото. ЖЭТФ **127**, 74 (2005).
- [3] Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак, А.А. Баскаков, Й. Танимото. ЖЭТФ **124**, 840 (2003).
- [4] Yu.A. Ossipyan, R.B. Morgunov, A.A. Baskakov, S.Z. Shmurak, Y. Tanimoto. Phys. Stat. Sol. (a) **201**, 148 (2004).
- [5] A.E. Cordero-Borboa, O. Cano-Corona, A. Clevel-Hernandez, E. Orozco. Physica C **19**, 7113 (1986).
- [6] J.A. Munoz, E. Rodriguez, J.O. Tocho, F. Cusso. J. Lumin. **72-74**, 233 (1997).
- [7] N.M. Bannon, J. Corish. Phil. Mag. A **51**, 797 (1985).
- [8] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков. ФТТ **45**, 91 (2003).
- [9] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, И.Н. Трофимова, Д.В. Якунин. ФТТ **45**, 257 (2003).
- [10] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, A.A. Dmitrievskii. Mater. Sci. Eng. A **288**, 261 (2000).