

Спектроскопия  $f^{13}$ -лантаноидов во фторидных кристаллах© Е. Раджабов<sup>1</sup>, Р. Шендрик<sup>1</sup>, В. Панкратов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия<sup>2</sup> Институт физики твердого тела, LV1063 Рига, Латвия  
e-mail: eradzh@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

В окончательной редакции 15.02.2023 г.

Принята к публикации 19.02.2023 г.

Исследованы спектры поглощения и свечения  $4f-4f$ -переходов ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ . Кристаллическое расщепление уровней  $^2F_{7/2}$ ,  $^2F_{5/2}$  в  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  кубическим полем линейно уменьшается с увеличением постоянной решетки. Обе линии пересекаются при энергии  $^2F_{7/2}-^2F_{5/2}$ -переходов в невозмущенных ионах  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Положения  $f^{13}$ -уровней  $\text{Tm}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах фторидов хорошо описываются неэмпирическими релятивистскими расчетами.

**Ключевые слова:** спектры поглощения, спектры свечения,  $f^{13}$ -уровни, щелочноземельные фториды.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55549.54-22

## Введение

Структура атомных уровней лантаноидов (и актиноидов) с конфигурацией  $f^{13}$  (и  $f^1$ ) является самой простой среди лантаноидов. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию 14 вырожденных состояний расщепляются на две группы: основное  $^2F_{7/2}$  и возбужденное  $^2F_{5/2}$ . В октаэдрическом окружении Oh ионов лантаноидов  $4f^{13}$ -состояние  $^2F_{7/2}$  расщепляется на три ( $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$  — по обозначениям Бете [1,2]), а возбужденное состояние  $^2F_{5/2}$  расщепляется на два ( $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$ ). Зависимость кристаллического расщепления от параметра решетки подробно исследована в настоящей работе экспериментальными и расчетными методами.

Галоидные кристаллы с примесью  $\text{Tm}^{2+}$  активно изучаются в связи с возможным применением в качестве концентраторов солнечного излучения [3]. Излучение  $\text{Tm}^{2+}$  в инфракрасной области можно преобразовывать в электрическую энергию [4].

Целью наших исследований являлось изучение структуры уровней  $f^{13}$  кубических центров  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  во фторидных кристаллах ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ).

## Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{MeF}_2$  (Me — Ca, Sr, Ba) выращивались методом Бриджмена в шестиствольном графитовом тигле в вакууме [5]. Несколько процентов  $\text{CdF}_2$  добавлялось в сырье для очистки от примеси кислорода. Были выращены кристаллы щелочноземельных фторидов, активированных Tm или Yb (вводимая концентрация 0.01–10 mol.%). В ряде кристаллов некоторая доля ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (около 10%) при выращивании преобразовывалась в двухвалентную форму.

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

Спектры свечения в области 200–890 nm измерены с использованием монохроматора МДР2 и фотомодуля Hamamatsu H6780-04. Спектры свечения в длинноволновой области измерялись охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ83, фотоприемным устройством с охлаждаемым Ge-фотодиодом ФПУ-ФДГ ЛОМО-ФОТОНИКА (до 1600 nm) и охлаждаемым фотосопротивлением PbS-ФСВ19AA (до 2500 nm).

Спектры излучения  $f-f$   $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  при низких температурах состоят из двух узких линий и вибронного крыла в длинноволновую сторону. Свечение  $\text{MeF}_2-\text{Yb}$  возбуждалось лазерным излучением на длине волны 940 nm, а также вакуумным ультрафиолетом в области 6–9 eV на фотолюминесцентной станции FINESTLUMI [6] синхротронной установки MAXIV (Лунд, Швеция).

## Схема расчетов

Схемы  $f$ -уровней ионов  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах фторидов были рассчитаны с использованием пакета программ ORCA 5.0.3 [7]. Релятивистские эффекты учитывались методом ZORA [8]. Для расчета использовали базисные функции ZORA-def2-TZVP для лигандов и SARC2-ZORA-QZVP для иона  $f^{13}$ . Кластер  $\text{TmF}_8$  (или  $\text{TmF}_8\text{Me}_{12}$ ) был окружен точечными зарядами (около 1000 зарядов) для имитации кристаллического поля.

В соответствии с рекомендациями [8] расчет  $f$ -уровней проводился в три этапа. На первом рассчитывались начальные орбитали кластера. На втором этапе использовались начальные орбитали и выбирались и перемещались при необходимости семь  $f$ -орбиталей примесного иона для расчета спин-орбитальных поправок методом CASSCF. Все семь  $f$ -орбиталей включались в активное пространство для правильного расчета их энергий. Полученные орбитали использовались на третьем этапе для

CASSCF-NEVPT-расчета  $4f$ -уровней и переходов между ними [8].

Поскольку величина кристаллического расщепления уровней ионов  $f^{13}$  в значительной степени зависит от первой сферы лигандов, была оптимизирована геометрия центрального кластера (Tm или Yb) $F_8$ , окруженного сферой щелочноземельных ионов и точечных зарядов. Геометрию оптимизировали с помощью пакета Gaussian03 с наборами базисов SDD (Tm, Yb, F) и LANL2MB (Ca, Sr, Ba) [9].

## Результаты

Оптические свойства  $MeF_2-Tm^{2+}$  подробно изучены в предыдущей работе [10], в которой обнаружено уменьшение энергий линий поглощения  $Tm^{2+}$  с ростом постоянной решетки.

**Поглощение  $Yb^{3+}$ .**  $Yb^{3+}$  замещает  $Me^{2+}$ , поэтому для компенсации ему требуется дополнительный отрицательный заряд. Этот заряд поставляется, как правило, междоузельным фтором, который дополнительно расщепляет уровни и меняет картину поглощения и свечения. В кристаллах  $CaF_2-Yb^{3+}$  линии кубических центров идентифицированы в работе [11] (рис. 1). В кристаллах  $SrF_2$  и  $BaF_2$  линии кубических центров явно выделяются на фоне линий других центров (рис. 1).

Зависимости положений линий кубических центров  $Yb^{3+}$  от постоянной решетки линейно сходятся к энергии атомных переходов (рис. 2). При этом они пересекаются при величине межионного расстояния (рис. 2), которое больше, чем для  $Tm^{2+}$  [10].

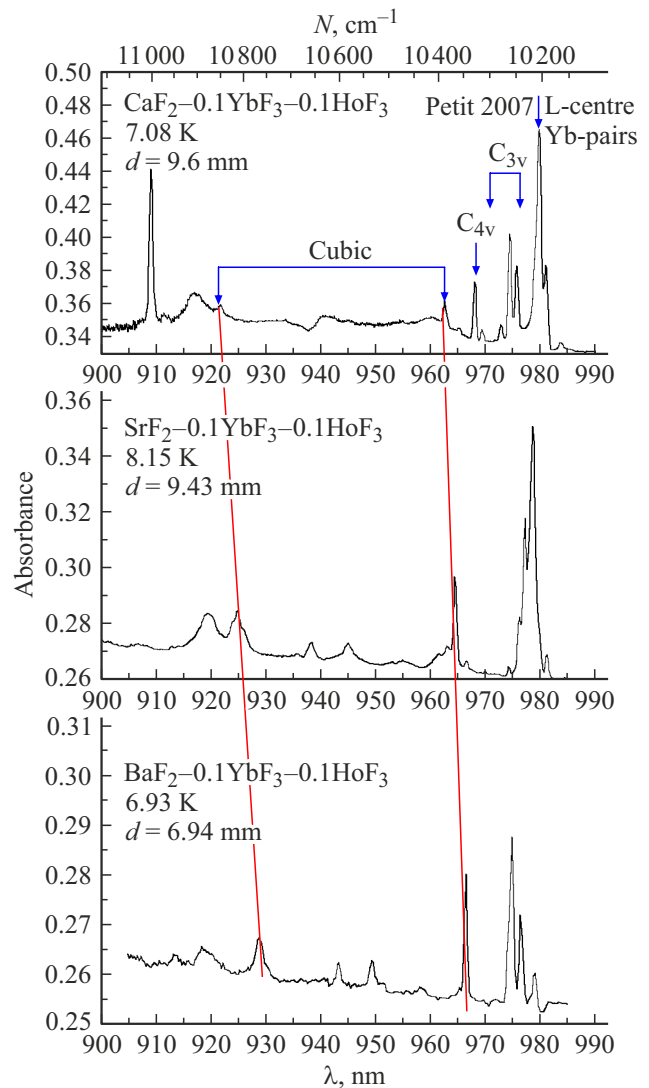
**Свечение  $Yb^{3+}$ .** У  $Yb^{3+}$  в кристалле  $CaF_2$  в спектре люминесценции наблюдалось большое количество линий свечения (рис. 3). Линии свечения кубических центров в  $CaF_2-Yb$  помечены стрелками [11]. Линии свечения кубических центров преобладают в кристаллах  $SrF_2$  и  $BaF_2$  (рис. 3). Линии свечения  $Yb^{3+}$  сближаются с увеличением постоянной решетки.

Линии  $f-f$  ионов  $Yb^{3+}$  возбуждаются также в области вакуумного ультрафиолета. Подбирая длину волны возбуждения в вакуумном ультрафиолете, можно получить практически одиночные линии свечения кубических центров  $Yb^{3+}$  во всех щелочных фторидах (рис. 4). Длины волн линий кубических центров такие же как при возбуждении  $f-f$ -области при 940 нм (рис. 3, 4).

Линейная зависимость положений линий свечения от постоянной решетки очень необычна, так как потенциал точечного заряда меняется как  $1/r$ .

## Расчеты

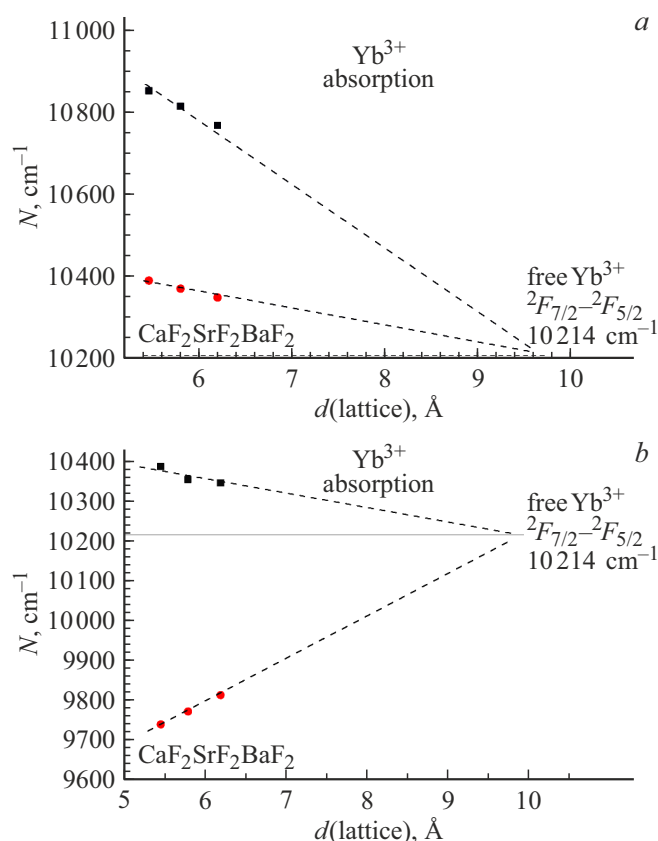
Расчитанные энергии переходов между  $f$ -уровнями свободных ионов неплохо согласуются с экспериментальными. Расчетные энергии переходов  ${}^2F_{7/2}-{}^2F_{5/2}$  в свободных ионах  $Tm^{2+}$  и  $Yb^{3+}$  примерно на 2–3% меньше экспериментальных.



**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов  $MeF_2-0.1 \text{ mol.}\% YbF_3-0.1\% HoF_3$ . Ионы  $Ho^{3+}$  не имеют поглощения в этой области,  $d$  — толщина кристаллов.

При помещении ионов  $Tm^{2+}$  и  $Yb^{3+}$  в кристаллическое окружение первоначально вырожденные уровни  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$  расщепляются по энергии. Однако рассчитанная для идеальной решетки зависимость энергии уровней от постоянной решетки оказывается нелинейной, как и следует из зависимости потенциала заряда от расстояния до него. Расчетная энергия переходов между уровнями также оказывается нелинейной, что не согласуется с экспериментальными линейными зависимостями (рис. 2). Рассчитанное расщепление спин-орбитальных уровней кристаллическим полем экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между ионами. При достижении величины постоянной решетки, равной примерно  $7.5 \text{ \AA}$  для  $Tm^{2+}$  и  $10 \text{ \AA}$  для  $Yb^{3+}$ , расщепление уменьшается практически до нуля.

Выяснено, что расстояние до ионов ближайшего окружения оказывает значительное влияние на положения

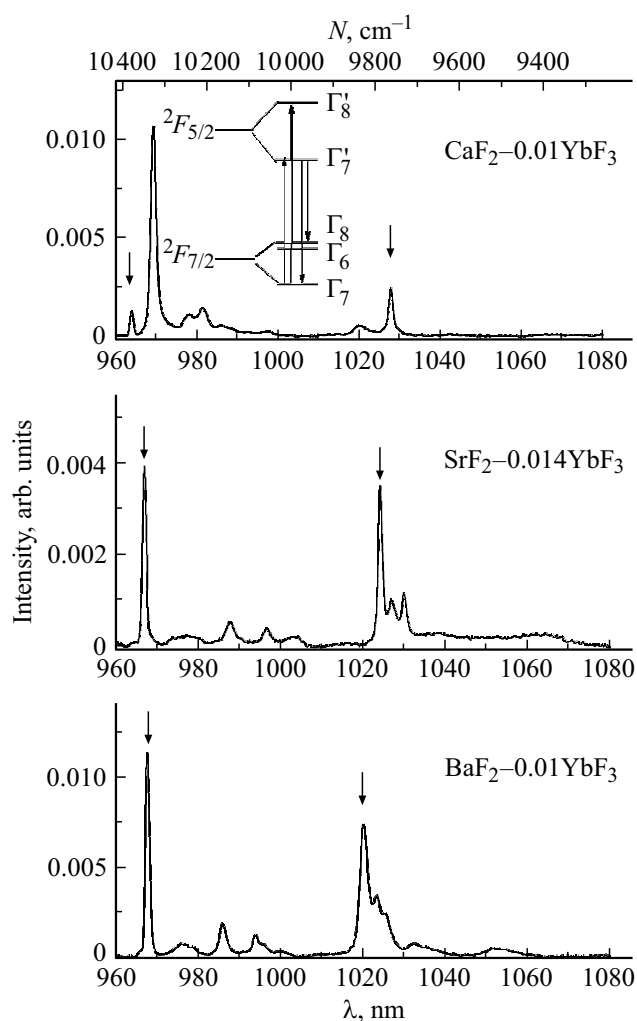


**Рис. 2.** Зависимость энергетических положений линий поглощения (а) и свечения (b)  $\text{Yb}^{3+}$  от постоянной решетки кристаллов.

спин-орбитальных уровней, расщепленных кристаллическим полем. Поскольку центральный примесный ион в разных решетках остается одним и тем же, то ближайшее окружение должно с увеличением постоянной решетки больше смещаться к центральному иону ( $\text{Tm}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$ ) относительно неискаженной решетки. По этой причине была рассчитана релаксация позиций ближайших к  $\text{Tm}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  атомов фтора в кристаллах фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  (рис. 5).

Расчеты позиций ближайших атомов фтора были проведены с помощью программы Gaussian 03 в кластере  $\text{Yb}^{2+}$  (или  $\text{Tm}^{2+}$ )  $\text{F}_8\text{Me}_{12}$ . Положения центрального иона и ближайших фторов варьировали, тогда как положения внешних  $\text{Me}^{2+}$  были фиксированы.

Для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  равновесные расстояния до атомов фтора меньше решеточных расстояний (рис. 5) во всех кристаллах. Это согласуется с меньшим ионным радиусом  $\text{Yb}^{3+}$  (0.98 Å) по сравнению с радиусами щелочноземельных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (1.26 Å),  $\text{Sr}^{2+}$  (1.4 Å),  $\text{Ba}^{2+}$  (1.56 Å) [12]. Расчетные расстояния от центрального примесного иона  $\text{Tm}^{2+}$  до ближайших фторов больше решеточного в  $\text{CaF}_2$  и меньше в  $\text{BaF}_2$  (рис. 5). Это также согласуется с радиусом иона  $\text{Tm}^{2+}$  (1.3 Å [13]). Важно также, что наклон зависимости рассчитанных расстояний  $\text{Tm}-\text{F}$  или  $\text{Yb}-\text{F}$  от расстояний в идеальной решетке значительно меньше единицы.

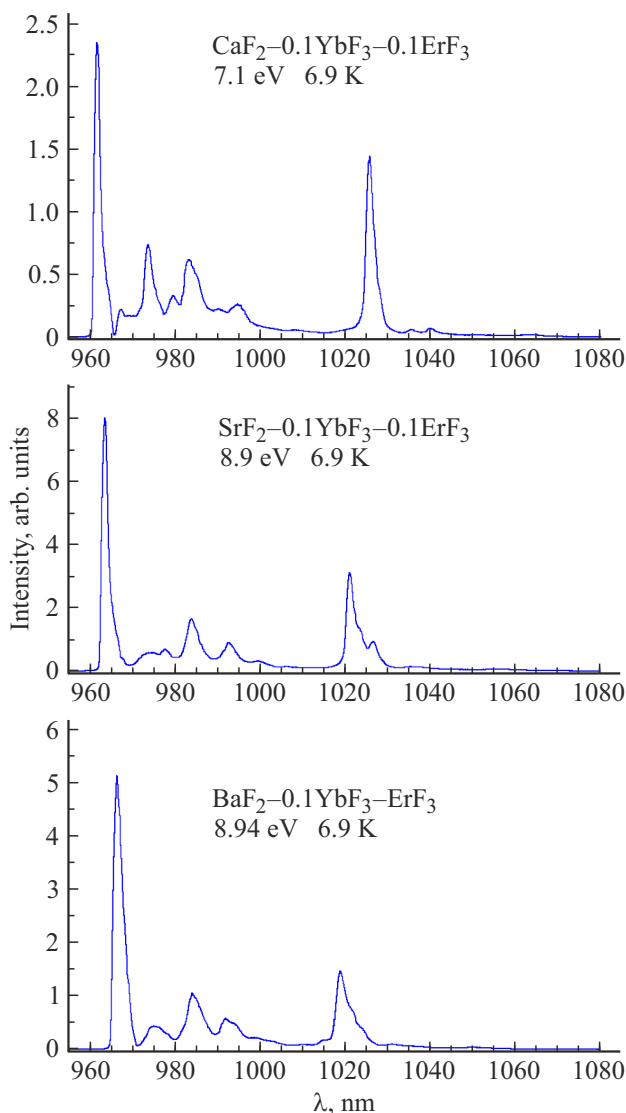


**Рис. 3.** Спектры свечения кристаллов щелочноземельных фторидов  $\text{MeF}_2-0.01\% \text{YbF}_3$  при 85 К при возбуждении 940 нм. На вставке показана схема уровней энергии ионов  $f^{13}$  ( $\text{Tm}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$ ), и стрелками показаны переходы при поглощении и свечении.

Использование расчетных величин расстояний до фторов (рис. 5) значительно улучшает согласие теоретических и экспериментальных результатов и приводит к линейной зависимости энергий линий поглощения и свечения ионов  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  от постоянной решетки (рис. 6).

## Обсуждение

Порядок следования нижних уровней  $\text{Tm}^{2+}$  определен как  $E_{3/2}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $G$  [14] (по Бете —  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8$ ) или как  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_6$  [15,16]. Такого же порядка следования для уровней  $\text{Yb}^{3+}$  в щелочноземельных фторидах придерживаются в работах [17,18]. Полагается, что переходы на  $\Gamma_6$  в  $\text{CaF}_2-\text{Tm}^{2+}$  запрещены и не проявляются в оптических спектрах [14–16]. В то же время некоторые слабые длинноволновые полосы в спектрах свечения в  $\text{MeF}_2-\text{Yb}^{3+}$  относят к переходам на  $\Gamma_6$  [17,18]. Они могут также



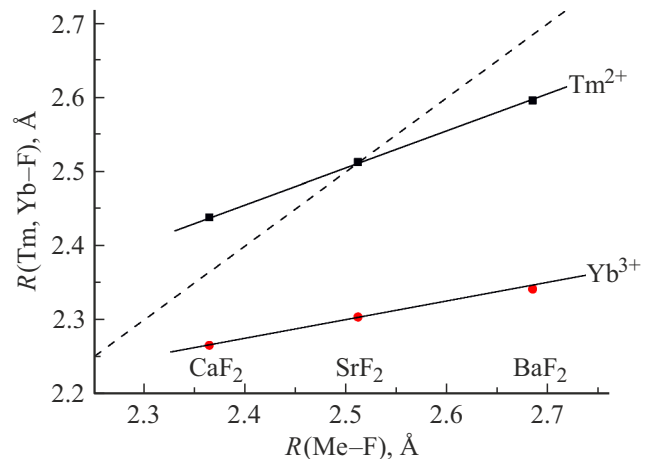
**Рис. 4.** Спектры свечения кристаллов  $\text{MeF}_2-0.1 \text{ mol.}\% \text{ Yb-Er}$  при 6.9 K при возбуждении вакуумным ультрафиолетом. У ионов  $\text{Er}^{3+}$  нет полос свечения в этой области.

принадлежать вибронным переходам [19]. По нашим расчетам уровни  $\Gamma_8, \Gamma_6$  отделены на 30–40  $\text{cm}^{-1}$ , что составляет малую часть от энергий оптических переходов 9000–10000  $\text{cm}^{-1}$ .

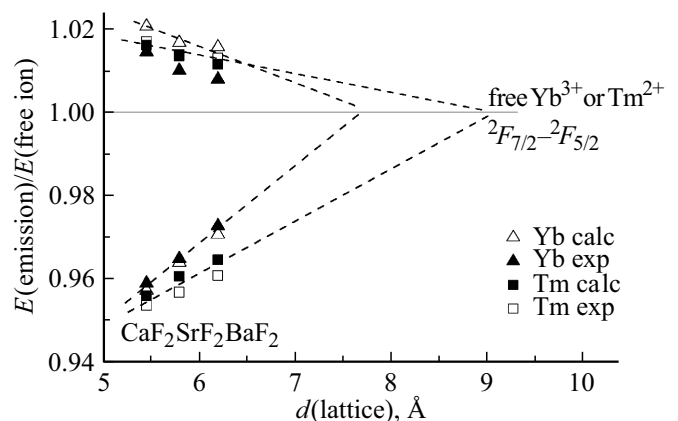
С увеличением межионного расстояния в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов энергия переходов  $\Gamma_7-\Gamma'_7$  и  $\Gamma_7-\Gamma'_8$  ионов  $\text{Tm}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  линейно уменьшается, что связано с уменьшением кристаллического расщепления спин-орбитальных уровней  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$ . Прямые обеих зависимостей сходятся при энергии около 8780  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Tm}^{2+}$  [10] или 10200  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 2), что близко к расстоянию между уровнями  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$  в свободных ионах (рис. 2, a). Иное поведение наблюдается для эмиссионных линий (рис. 2, b). С увеличением постоянной решетки энергия длинноволновой линии  $\Gamma'_7-\Gamma_8$  увеличивается, а энергия коротковолновой линии  $\Gamma'_7-\Gamma_7$  уменьшается. Такое поведение

энергий переходов также согласуется с уменьшением кристаллического расщепления состояний, когда излучательные переходы совершаются с нижнего возбужденного состояния на два расщепленных уровня основного состояния. Наблюдаемые изменения положений линий свечения обусловлены разным наклоном зависимости уровней  ${}^2F_{5/2}$  ( $\Gamma_8, \Gamma_7$ ) от постоянной решетки. Линии обеих зависимостей (рис. 2, b, рис. 6) также пересекаются при энергии, близкой к энергии перехода  ${}^2F_{7/2}-{}^2F_{5/2}$  в свободных ионах (8774.02  $\text{cm}^{-1}$  или 10214  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  соответственно [19,20]).

Принимая во внимание искажение решетки около примесного иона, мы получили достаточно хорошее совпадение расчетных экспериментальных зависимостей (рис. 6). Наклоны линейной зависимости положений линий от постоянной решетки разные для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{2+}$  (рис. 6). Разный наклон зависимостей расчетных расстояний от ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{2+}$  до соседних атомов



**Рис. 5.** Рассчитанные равновесные расстояния от центрального иона ( $\text{Tm}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$ ) до ближайших атомов фтора в зависимости от расстояний в неискаженной решетке. Зависимость для идеальной решетки обозначена штриховой линией.



**Рис. 6.** Зависимость экспериментальных и расчетных линий свечения  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  от постоянной решетки. Энергии линий нормированы на энергии переходов  ${}^2F_{7/2}-{}^2F_{5/2}$  в свободных ионах.

фтора также получен и при оптимизации геометрии ближайшего окружения (рис. 5). Разность наклонов зависимостей на рис. 6 обусловлена разными радиусами примесных ионов. Радиус  $Tm^{2+}$  равен  $1.3 \text{ \AA}$ , а радиус  $Yb^{3+}$  —  $0.98 \text{ \AA}$ , следовательно, возле  $Yb^{3+}$  решетка сжимается сильнее и в меньшей степени изменяется с изменением постоянной решетки (рис. 5).

## Заключение

Исследованы оптические спектры  $4f-4f$ -переходов ионов  $Yb^{3+}$  в кристаллах фторидов  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ . В кристаллах фторидов для ионов  $Yb^{3+}$ , так же как ранее для ионов  $Tm^{2+}$  [10], обнаружено линейное уменьшение расщепления спин-орбитальных уровней  $^2F_{7/2}$ ,  $^2F_{5/2}$  с ростом постоянной решетки. В отличие от ионов  $Tm^{2+}$  зависимость расщепления от постоянной решетки для  $Yb^{3+}$  имеет меньший наклон, что, очевидно, связано с меньшим размером ионов иттербия.

Положения полос  $Tm^{2+}$  или  $Yb^{3+}$  в кристаллах фторидов хорошо описываются неэмпирическими расчетами CASSCF+NEVPT с учетом релаксации ближайшей сферы атомов фтора вокруг примесного иона.

## Благодарности

В работе использовано оборудование центра коллективного пользования изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН. Авторы благодарят В.А. Козловского за выращивание кристаллов.

Работа выполнена в рамках проекта 0284-2021-0004 „Материалы и технологии для создания детекторов излучения, люминофоров и оптических стекол РАН“. Мы благодарим Лабораторию MAX IV за время работы на Beamline FinEstBeams в соответствии с Предложением 20200308. Исследования, проведенные в MAX IV, шведском национальном пользовательском центре, поддерживаются Шведским исследовательским советом по контракту 2018-07152, Государственным агентством по инновационным системам Швеции по контракту 2018-04969 и Формас по контракту 2019-02496. Авторы благодарны К. Черненко за помощь при проведении экспериментов на MAX IV.

## Финансирование работы

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту РАН 0284-2021-0004. Исследование оптических спектров в вакуумном ультрафиолете проведено в Лаборатории MAX IV на Beamline FinEstBeams в соответствии с контрактом (Предложением) 20200308.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] H. Bethe. *Annalen der Physik*, **395** (2), 133 (1929).
- [2] М.А. Ельяшевич. *Спектры редких земель* (ГИИТЛ, М., 1953).
- [3] E.P. Merckx, M.P. Plokker, E. van der Kolk. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **223**, 110944 (2021).
- [4] K.W. ten Kate, O.M. Krämer, E. van der Kolk. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **140**, 115 (2015).
- [5] E. Radzhabov, V. Kozlovsky. *Radiation Measurements*, **122**, 6366 (2019). DOI: 10.1016/j.radmeas.2019. 01.013
- [6] V. Pankratov, A. Kotlov. *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **474**, 3540 (2020).
- [7] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger. *J. Chem. Phys.*, **152** (22), 224108 (2020).
- [8] D. Aravena, M. Atanasov, V. Chilkuri, Y. Guo, J. Jung, D. Maganas, B. Mondal, I. Schapiro, K. Sivalingham, S. Ye et al. CASSCF Calculations in ORCA (4.2): A Tutorial Introduction. [Электронный ресурс] <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/dlext/?cat=4>.
- [9] M.J. Frisch et al. *Gaussian 03* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2003).
- [10] E. Radzhabov, R. Shendrik, V. Pankratov. *J. Lumin.*, **252**, 119271 (2022).
- [11] V. Petit, P. Camy, J-L. Doualan, X. Portier, R. Moncorgé. *Phys. Rev. B*, **78**, 085131 (2008).
- [12] R.D. Shannon. *Acta Crystallographica A*, **32** (5), 751767 (1976).
- [13] Y. Jia. *J. Solid State Chemistry*, **95** (1), 184187 (1991).
- [14] Z.J. Kiss. *Phys. Rev.*, **127** (3), 718 (1962).
- [15] B. Bleaney. *Proc. Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **277** (1370), 289 (1964).
- [16] W. Hayes, P. Smith. *J. Phys. C: Solid State Physics*, **4** (7), 840 (1971).
- [17] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin. *J. Phys.: Condensed Matter*, **15** (17), 2833 (2003).
- [18] К.И. Герасимов, М.Л. Фалин. *ФТТ*, **51** (4), 681 (2009).
- [19] I. Ignat'ev, V. Ovsyankin, *J. Lumin.*, **72**, 679 (1997).
- [20] W.C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan. *Atomic Energy Levels — The Rare-Earth Elements*, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (US), **60** (1), 1978.