

УДК 535.3

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ И $\text{CdF}_2$ , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

© 2022 г. А. В. Егранов<sup>1</sup>, \*, Е. А. Раджабов<sup>1</sup>, В. А. Козловский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт геохимии имени А.П. Виноградова” Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

\*E-mail: [alegra@igc.irk.ru](mailto:alegra@igc.irk.ru)

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы оптические спектры кристаллов щелочноземельных фторидов и  $\text{CdF}_2$ , активированных ионами хрома, в трехвалентном состоянии. Получены спектры поглощения ионов хрома в двухвалентном состоянии, а также спектры поглощения и свечения связанной  $\text{Cr}^{2+}$ – $\text{Cr}^{3+}$  пары в кристаллах  $\text{CaF}_2$ .

DOI: 10.31857/S0367676522070134

### ВВЕДЕНИЕ

Примесь хрома  $\text{Cr}^{3+}$ , вероятно, продолжит играть важную роль в разработке новых материалов для твердотельных лазеров из-за ее благоприятных свойств поглощения и излучения при включении в октаэдрические узлы основного материала. В то же время двухвалентные ионы хрома в тетраэдрическом окружении играют важную роль при создании лазерных сред [1]. Обычно исследования люминесценции этих ионов ограничиваются инфракрасной областью спектра. Эта область используется для получения лазерного излучения [1]. Оптические исследования различных валентных состояний примеси хрома в широкозонных материалах дадут дополнительную информацию по оптическим свойствам этих ионов.

Для связанных обменным взаимодействием пар ионов переходных металлов в кристаллах перовскитов получен ряд замечательных эффектов – переход металл–диэлектрик, колоссальное магнитосопротивление и т.д. (например: [2]). Однако спектроскопические исследования в этих кристаллах затруднены. В широкозонных материалах, в частности в кристаллах типа флюорита, с малой концентрацией пар ионов переходных металлов, связанных обменным взаимодействием, оптические исследования могут дать дополнительную информацию о взаимодействии таких пар.

В работе исследовались оптические свойства кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , активированных ионами хрома. Примесь хрома в эти кристаллы входит как в трехвалентном состоянии, так и в двухвалентном. Выращенные кристаллы как пра-

вило имеют зеленую окраску, но иногда кристаллы бесцветны или имеют синий цвет.

### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы щелочноземельных фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , легированные хромом были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле из расплава в инертной атмосфере с концентрациями хрома в расплаве от 0.05 до 2 мол. %. В качестве активатора использовался  $\text{CrF}_3$ , который предварительно проходил вакуумную сушку. Для предотвращения образования кислородных примесей в шихту добавлялся фтористый кадмий.

Спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950 UV-VIS-NIR. Для измерения при низких температурах (6–330 К) использовался криостат Janis Research (CCS-100/204).

Спектры свечения в инфракрасной области спектра регистрировались на спектрометре с монохроматором МДР2 с охлаждаемым фотодиодом INGAAS IG17X3000T9 (Laser Components) (область 800–1700 нм). Сигнал фотодиода на нагрузке 10 Ом регистрировался с использованием пикоамперметра А2-4 (МНИИПИ). Свечение возбуждалось излучением полупроводникового лазера 405 нм.

Спектры свечения и возбуждения в спектральном диапазоне 200–900 нм измерялись на люминесцентном спектрометре LS-55 производства компании Perkin Elmer с ФЭУ R928.

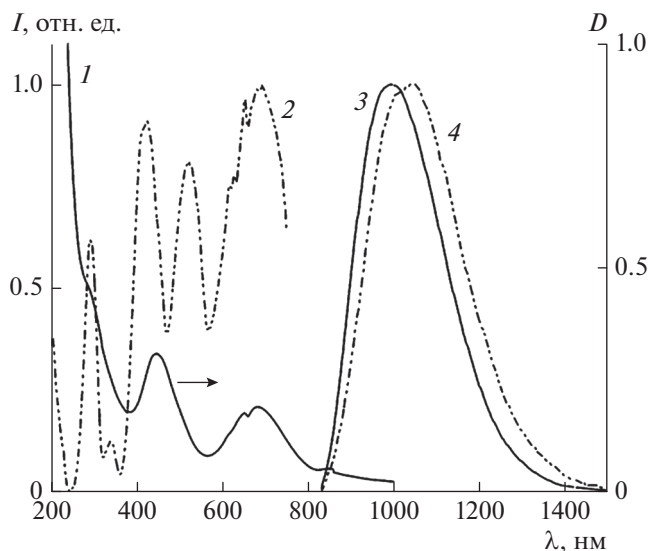


Рис. 1. Спектры поглощения (1) при 300 К, возбуждения (2) при 300 К, свечения при 80 (3) и при 300 К (4) кристаллов  $\text{CdF}_2\text{-Cr}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### $\text{Cr}^{3+}$ ионы

Спектры поглощения кристаллов со структурой флюорита  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , активированные ионами хрома и имеющие зеленую окраску во многом похожи на изученные ранее оптические спектры  $\text{Cr}^{3+}$  ионов в этих кристаллах в работах [3, 4]. Следовательно, зеленая окраска однозначно связана с трехвалентным состоянием хрома в этих кристаллах. Положение полос поглощения слабо меняется в исследуемых фторидах. Кристаллы со структурой флюорита  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , активированные ионами хрома, по-видимому, показывают спектры поглощения, аналогичные спектрам поглощения большинства кристаллов, характеризующихся слабыми кристаллическими полями, в которых ионы  $\text{Cr}^{3+}$  расположены в октаэдрическом окружении [3, 4].

Тетраэдрическая координация очень необычна для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , она никогда не встречается в неорганических соединениях и может образовываться только в молекулярных комплексах, где ионы  $\text{Cr}^{3+}$  могут находиться в искаженной тетраэдрической координации [5].

Несмотря на то, что свечение  $\text{Cr}^{3+}$  ионов в этих матрицах неэффективно по сравнению со многими матрицами имеющие естественное октаэдрическое окружение, тем не менее, удалось снять спектры возбуждения для  $\text{Cr}^{3+}$  ионов в  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$  кристаллах.

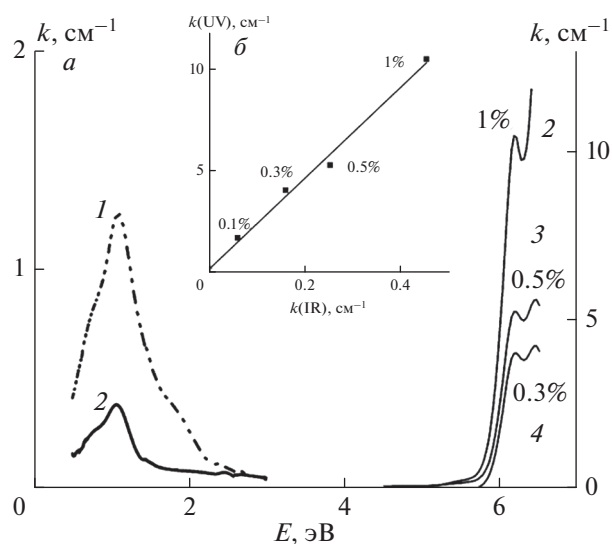


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов при 300 К при содержании хрома в расплаве 2 (1), 1 (2), 0.5 (3), 0.3 мол. % (4) (а); линейная зависимость между полосами поглощения в ИК и УФ областях спектра при разной концентрации хрома в расплаве (концентрация указана цифрами около точек на кривой) (б).

В спектрах возбуждения в кристаллах  $\text{CdF}_2$  наблюдаются некоторые особенности, не проявляющиеся в спектрах поглощения. В спектрах возбуждения в диапазоне 400–500 нм в кристаллах  $\text{CdF}_2$  наблюдаются две полосы возбуждения, тогда как в спектрах поглощения только одна. Причина этого пока не ясна. Спектры поглощения и возбуждения для кристаллов  $\text{BaF}_2$  совпадают. Спектры свечения  $\text{Cr}^{3+}$  ионов в кристаллах  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$  во многом похожи на изученные ранее [3, 4].

### $\text{Cr}^{2+}$ ионы

В некоторых случаях удается получить кристаллы  $\text{CaF}_2$ , активированные примесью хрома, в которых наблюдается только две основные полосы поглощения, расположенные в инфракрасной (около 1 эВ) и ультрафиолетовой (около 6.2 эВ) областях спектра (рис. 2). В инфракрасной области наблюдается полоса поглощения с плохо разрешенной структурой с максимумом 1.09 эВ, в ультрафиолетовой области спектра наблюдаются две частично разрешенных полосы поглощения с максимумами около 6.2 и 6.45 эВ. Линейная зависимость между ИК и УФ полосами поглощения при увеличении концентрации хрома указывает на принадлежность этих полос одному примесному центру (рис. 2а). Предварительно можно говорить о двухвалентном состоянии хрома.

Оптические свойства ионов хрома в двухвалентном состоянии в этих кристаллах практически не исследовались, хотя и имеются многочис-

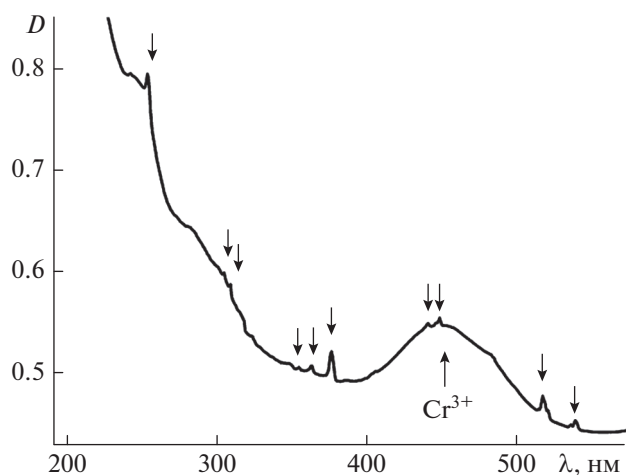


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Cr 2\%}$  при 6.7 К, содержащих одновременно ионы хрома в разных валентностях.

ленные данные электронного парамагнитного резонанса (например, [6]). Единственные опубликованные данные по этому вопросу – это исследование поглощения  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{CdF}_2$  [7, 8]. В этой работе  $\text{Cr}^{2+}$  ионы были получены при аддитивном окрашивании кристаллов, содержащих трехвалентные ионы. Наблюдалась полоса поглощения в инфракрасной области спектра (около 1.15 эВ), близкая по положению и форме той, что наблюдается в наших кристаллах  $\text{CaF}_2$ . Принадлежность инфракрасной полосы поглощения в  $\text{CdF}_2$  двухвалентным ионам хрома была подтверждена результатами ЭПР исследований [9]. Двухвалентные ионы хрома в этой работе [9] также получены при аддитивном окрашивании. Следовательно, можно полагать, что наблюдаемые спектры поглощения в кристаллах  $\text{CaF}_2$  связаны с поглощением  $\text{Cr}^{2+}$  ионов.

По-видимому, одиночные ионы двухвалентных ионов хрома имеют только две основные полосы поглощения – одна находится в ИК-области спектра (около 1 эВ), а вторая в УФ области спектра (около 6.2 эВ). Обе полосы поглощения не элементарны и имеют структуру. Такое поглощение приводит к тому, что кристалл прозрачен в видимой области спектра и не имеет окраску. Первая полоса поглощения связана с переходами внутри 5D состояния расщепленного за счет кристаллического поля  $^5T_2(5D) \rightarrow ^5E_g(5D)$ . В дипольном приближении переходы запрещены, и частично разрешаются для одинаковой мультиплетности (т.е. без переворота спина). Ближайшим таким переходом является переход с  $3d4(5D)$  состояния на  $3d3(4F)4s(5F)$  состояние имеющие такую же мультиплетность. Этот переход связан со второй полосой поглощения около 6.2 эВ и по энергии он

близок к подобному переходу в свободном ионе двухвалентного хрома. Следовательно, для двухвалентных ионов хрома следует ожидать только двух полос поглощения, связанных с приведенными переходами и в других кристаллах.

В тоже время ожидать поглощения около 200 нм от трехвалентных ионов хрома не приходится. Переход на 4s уровень, имеющий такую же мультиплетность, что и основной в свободном ионе имеет значительную энергию (около 12 эВ).

### $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ пары ионов

Совсем иная картина наблюдается, когда в кристалле присутствуют одновременно ионы хрома в разных валентных состояниях (в двухвалентном и трехвалентном состояниях). О том, что ионы хрома одновременно присутствуют в разных валентностях, можно судить по поглощению в видимой области, приводящей к зеленой окраске кристалла, что соответствует  $\text{Cr}^{3+}$  ионам, а также по поглощению в районе 200 нм, что соответствует, как было сказано ранее ионам в двухвалентном состоянии. В спектрах поглощения в этом случае наблюдается ряд узких линий (рис. 3), что указывает на тот факт, что переходы запрещенные ранее по мультиплетности становятся разрешенными. Наблюдаемые переходы, сравнивая их с переходами в свободном ионе, обусловлены, по-видимому, ионами хрома в двухвалентном состоянии. Трехвалентные ионы только стимулируют переходы двухвалентных ионов, и поглощение этих ионов практически не меняется. Во многих случаях появление таких узких линий поглощения связано с обменным взаимодействием между ближайшими примесными ионами, имеющими разную или одинаковую валентность. В случае ионов разной валентности обычно реализуется косвенный обмен электронами между ионами через ближайшие ионы фтора (в данном случае между  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  парой ионов через ближайшие ионы фтора), и происходит ферромагнитное выстраивание этих ионов [2]. Механизм такого обмена был предложен Зенером [10], и он же определил его как двойной обмен. При двойном обмене происходит реальный обмен электронами. Однако нельзя и исключить реализацию в данном случае механизма суперобмена с ферромагнитным выстраиванием спинов ионов хрома и виртуальным обменом электронами. Суперобмен может реализовываться вследствие того, что искажение решетки в ближайшем окружении сильно различаются для ионов хрома в разных валентностях, а двойной обмен легче реализуется для ионов в одинаковом окружении [11]. Так для трехвалентных ионов хрома реализуется октаэдрическая симметрия [3, 4], вместо кубической, характерной для кристалла, а для ионов в двухвалентном состоянии имеет место

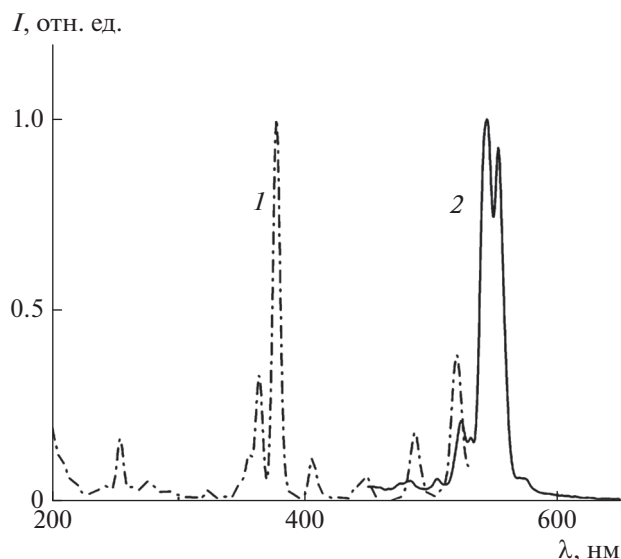


Рис. 4. Спектры свечения (2) и возбуждения (1) кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$  при комнатной температуре. (1) Возбуждение свечения 560 нм, (2) свечение при возбуждении 370 нм.

искажение вследствие эффекта Яна–Теллера. Однако, какой бы из механизмов не был реализован, он будет приводить к разрешению ранее запрещенных переходов.

Двойной обмен между этой парой ионов ранее наблюдался в кристаллах  $\text{KZnF}_3$  [12]. В этой работе наблюдали ряд узких линий, связанный с  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  парой. Обычно взаимодействие ограничивается разрешением переходов только низколежащих возбужденных состояний. В нашем случае разрешенными по мультиплетности становятся, по-видимому, все переходы внутри d4 оболочки для  $\text{Cr}^{2+}$  ионов (теоретически это не запрещено).

Возбуждение в эти узкие полосы приводит к свечению в зеленой области (рис. 4). Наблюдается интенсивная двойная полоса свечения с максимумами при 544 и 553 нм при 300 К и ряд более слабых линий свечения. Основная полоса возбуждения имеет максимум при 377 нм. Эта же полоса наиболее интенсивна и в спектрах поглощения. Полосы возбуждения совпадают со спектрами узких линий в спектрах поглощения на рис. 3. Ранее зеленое свечение в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$  было обнаружено в работе [13]. В этой же работе наблюдали желтое свечение в кристаллах  $\text{CdF}_2\text{-Cr}$ . Однако в наших кристаллах мы не смогли обнаружить подобное свечение, возможно из-за того, что ионы хрома присутствуют или только в трехвалентном состоянии или не создаются связанные  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пары.

Ближайшими низкоэнергетическими возбужденными состояниями  $\text{Cr}^{2+}$  иона в связанной  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  паре являются  ${}^3\text{P}_2$  и  ${}^3\text{H}$  состояния с проекциями общего спина 5/2, 3/2 и 1/2, переход с которых на основное состояние разрешен по мультиплетности и переходы с этих состояний, по-видимому, ответственны за зеленое свечение.

Связанная  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пара ионов является изоэлектронной паре  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  дефектов, для которой в перовскитах обнаружен ряд замечательных эффектов (см., например [14]). В связи с этим интересно и полезно более тщательно исследовать и проанализировать оптические характеристики кристаллов щелочноземельных фторидов, имеющие в составе связанные  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пары, тем более что для перовскитов такие оптические исследования затруднены, так как ионы марганца составляют основу состава перовскита  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован ряд кристаллов со структурой флюорита, активированных ионами хрома, находящимися в двухвалентном и трехвалентном состоянии. Для  $\text{Cr}^{3+}$  ионов получены спектры возбуждения и свечения в кристаллах  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ . В кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$  получены спектры поглощения ионов хрома в двухвалентном состоянии. В спектрах, как и ожидалось для ионов в кубическом окружении, наблюдается две основные полосы поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. В кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$ , в которых одновременно содержатся двухвалентные и трехвалентные ионы хрома исследованы оптические характеристики  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пар, для которых становятся разрешенными ранее запрещенные переходы.

Работа выполнена за счет проекта № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол” с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boulon G. // Opt. Mater. 2012. V. 34. No. 3. P. 499.
2. Goodenough J.B. // Aust. J. Phys. 1999. V. 52. No. 2. P. 155.
3. Payne S.A., Chase L.L., Krupke W.F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. No. 6. P. 3455.
4. Payne S.A., Chase L.L., Krupke W.F. // J. Lumin. 1988. V. 40. P. 305.
5. Beale A.M., Grandjean D., Kornatowski J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 2. P. 716.
6. Oliete P.B., Bates C.A., Dunn J.L. // J. Phys. Cond. Matter. 1999. V. 11. No. 12. P. 2579.

7. Hauschild B., Höhne M., Ulrici W. // Phys. Stat. Sol. B. 1973. V. 58. No. 1. P. 201.
8. Ulrici W. // Phys. Stat. Sol. B. 1977. V. 84. No. 2. Art. No. K155.
9. Jabłonski R., Domańska M., Krukowska-Fulde B., Niemyski T. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. No. 6. P. 749.
10. Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. No. 3. P. 403.
11. Еремин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. № 4(10). С. 1421; Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I. et al. // JETP. 1998. V. 87. No. 4. P. 771.
12. Еремин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. № 7. С. 599; Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I. et al. // JETP Lett. 1995. V. 61. No. 7. P. 612.
13. Prater R.L. Studies of vibronic effects on the electron paramagnetic resonance of orbital triplets: transition metal ions in alkaline earth halides. Master's thesis. Houston, Texas: Rice University, 1977. 295 p.
14. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M. et al. // Science. 1994. V. 264. No. 5157. P. 413.

## Optical properties of alkaline earth fluoride and CdF<sub>2</sub> crystals activated with chromium ions

A. V. Egranov<sup>a, \*</sup>, E. A. Radzhabov<sup>a</sup>, V. A. Kozlovsky<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

\*e-mail: alegra@igc.irk.ru

We investigated the optical spectra of crystals of alkaline earth fluorides and CdF<sub>2</sub> doped with chromium ions in the trivalent state. The absorption spectra of chromium ions in the divalent state, as well as the absorption and emission spectra of the Cr<sup>2+</sup>–Cr<sup>3+</sup> pair in CaF<sub>2</sub> crystals, were also obtained.