

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

**5d-4f-СВЕЧЕНИЕ ИОНОВ Nd³⁺, Gd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺
В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ**

© 2011 г. Е. А. Раджабов, Е. А. Просекина

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

Поступила в редакцию 21.03.2011 г.

Исследованы спектры излучения в области вакуумного ультрафиолета кристаллов щелочно-земельных фторидов (CaF₂, SrF₂, BaF₂) с примесью ионов редких земель (Nd, Gd, Er, Tm, Ho). Основные полосы свечения хорошо описываются переходами с нижайшего возбужденного 5d-состояния на различные уровни 4f-оболочки ионов редких земель.

ВВЕДЕНИЕ

Излучение с 5d- на 4f-уровни редкоземельных ионов в ионных кристаллах интенсивно исследовалось в последние десятилетия [1–3]. Для большинства ионов свечение наблюдалось в области вакуумного ультрафиолета (длины волн менее 200 нм) и может быть применено для разработки лазеров, сцинтилляторов и люминофоров с квантовым выходом больше единицы. Свечение 5d¹4fⁿ⁻¹–4fⁿ (далее просто 5d–4f)-ионов Ce³⁺ и Pr³⁺ находится в ультрафиолетовой области и исследовано подробно во многих матрицах [4]. Впервые свечение кристаллов LaF₃, содержащих ионы Nd³⁺, Tm³⁺, Er³⁺, в области вакуумного ультрафиолета обнаружено в работе [5]. Позднее подробные исследования спектров свечения и возбуждения этих ионов в нескольких фторидных матрицах были исследованы в [6–8]. Помимо вышперечисленных ионов обнаружено также 5d–4f-свечение ионов Gd³⁺ и Lu³⁺ в кристаллах [7], а также ионов Ho³⁺ и Tb³⁺ в кристалле LiYF₄ [9, 10]. Однако практически все измерения проведены на кристаллах с относительно высоким содержанием редкоземельных ионов (1% и более) [1, 2]. В то же время известно, что свечение агрегатов редкоземельных ионов наблюдалось в кристаллах фтористого кальция уже при концентрации 0.1% и выше [11]. Поэтому для изучения спектров одиночных редкоземельных центров необходимы измерения кристаллов с относительно низкой концентрацией примеси [3].

Целью настоящей работы является исследование 5d–4f-свечения одиночных редкоземельных ионов (Nd, Gd, Er, Tm, Ho) в кристаллах CaF₂, SrF₂, BaF₂.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы CaF₂, SrF₂, BaF₂ с добавлением необходимого количества MeF₃ выращены методом

Стокбаргера в графитовых тиглях в вакууме. Первоначально выращивались беспримесные кристаллы, при этом в сырье добавлялось некоторое количество CdF₂ для удаления кислорода. Затем из кристаллического сырья выращивались кристаллы с примесью фторидов редких земель MeF₃. Отсутствие кислорода в выращенных кристаллах контролировалось по отсутствию кислородного свечения [12] при освещении образца светом ультрафиолетовой дейтериевой разрядной лампы ДДС 30.

Спектры свечения измерены с помощью вакуумного монохроматора ВМ 4 с регистрацией излучения солнечно-слепым ФЭУ142 в счетном режиме. Свечение кристаллов возбуждалось ксеноновой разрядной лампой КСР 2 и криптоновой лампой КРР 2, имеющими наиболее интенсивные линии излучения 146.96 и 123.58 нм соответственно. Типичное спектральное разрешение было 0.4 нм.

При интерпретации спектров свечения предполагалось, что излучательный переход происходит с нижайшего возбужденного 5d-состояния на основное и первые возбужденные состояния 4f-оболочки. Вероятные оптические переходы для каждого случая показаны на рис. 1–4 в верхней части. Наиболее интенсивные полосы свечения в области вакуумного ультрафиолета наблюдались как при комнатной, так и при низких температурах. Линия излучения ксеноновой лампы попадает в длинноволновый край экситонного поглощения в BaF₂, по этой причине на некоторых спектрах виден коротковолновый край свечения экситонов (рис. 1–3).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Свечение Nd³⁺ (f³)

Спектры свечения ионов Nd³⁺ в кристаллах CaF₂ содержат три группы полос с максимумами около 190, 240 и 270 нм (рис. 1). В кристаллах SrF₂

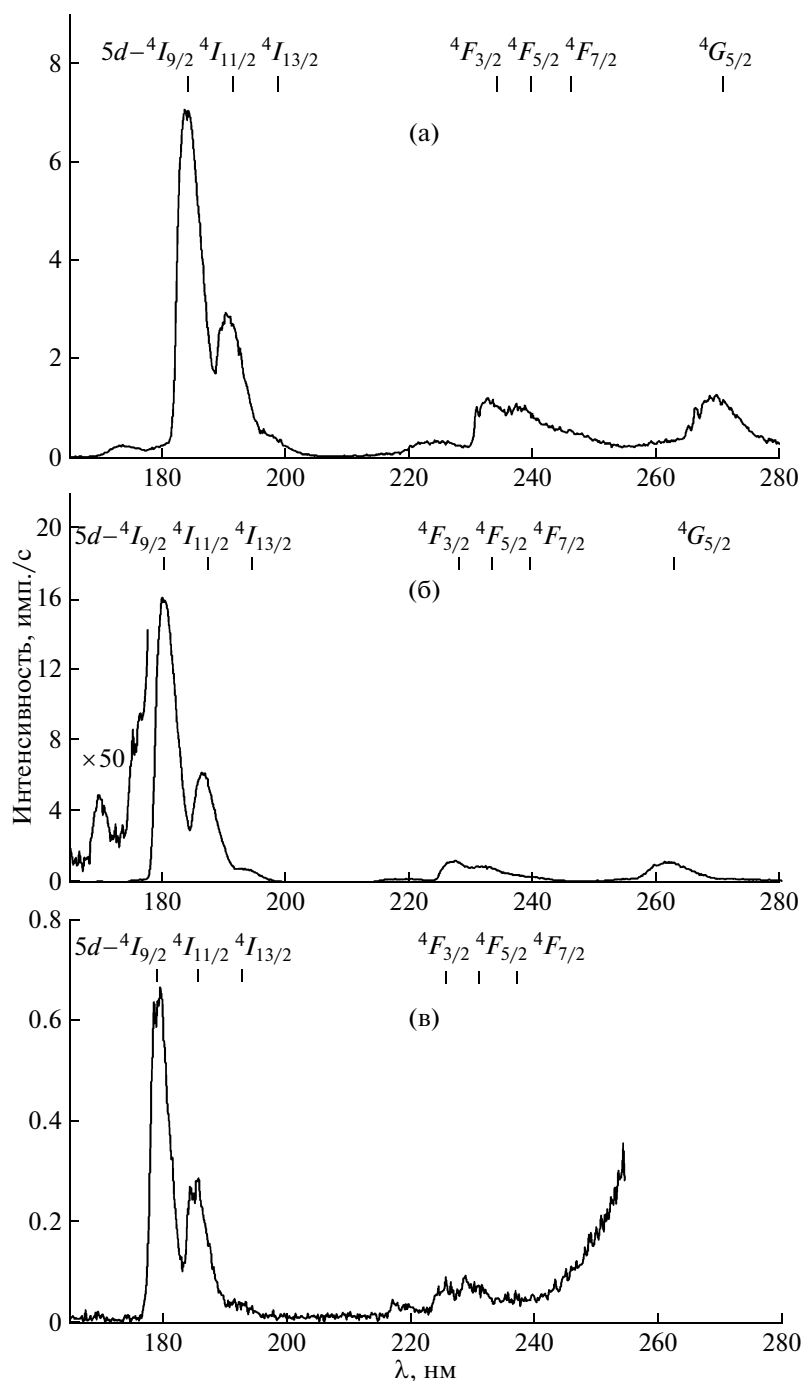


Рис. 1. Спектры свечения кристаллов щелочноземельных фторидов с примесью 0.01 моль. % NdF₃, измеренные при температуре 78 К. а – CaF₂, $\Delta E = 54300 \text{ см}^{-1}$, б – SrF₂, $\Delta E = 55500 \text{ см}^{-1}$, в – BaF₂, $\Delta E = 55900 \text{ см}^{-1}$. Длина волны возбуждения 147 нм.

и BaF₂ полосы смещены в сторону коротких длин волн. Взаимные относительные положения полос соответствуют ожидаемым для переходов с $5d$ -уровня на уровни 4I , 4F , 4G . В кристаллах BaF₂ линия 147 нм возбуждает также экситоны, вследствие чего полоса $5d-^4G_{5/2}$ закрыта коротковолновым краем свечения экситонов (см. рис. 1). Каждая группа полос свечения в CaF₂-0.01%NdF₃ сопро-

вождается коротковолновым сателлитом, имеющим значительно меньшую интенсивность и удаленным от основной полосы на $2000-3000 \text{ см}^{-1}$. В кристаллах SrF₂ и тем более в BaF₂ интенсивность коротковолновых сателлитов еще меньше (см. рис. 1). Наблюдаемые сателлиты могут быть обусловлены как структурой возбужденного $5d$ -состояния, так и другим типом центров Nd³⁺.

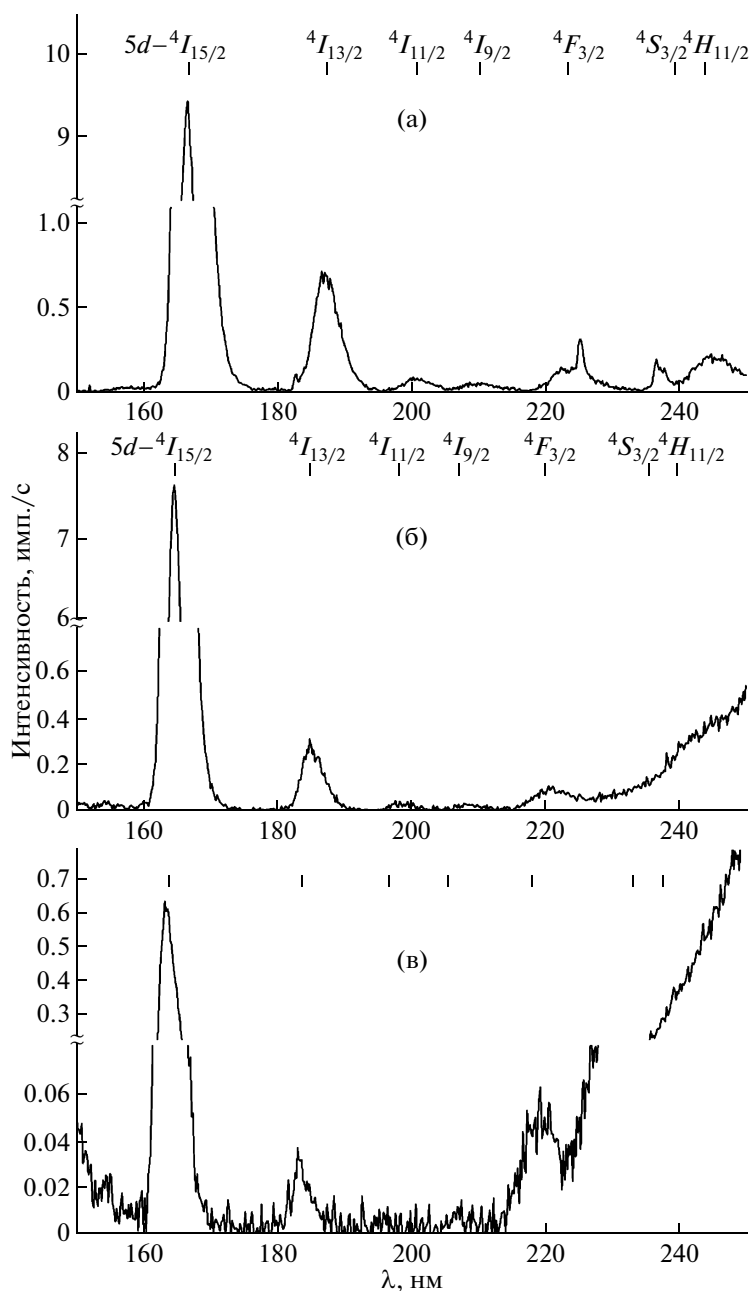


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но с примесью 0.01 моль. % ErF₃. Нижняя и верхняя половины каждого графика нарисованы в разном масштабе для того, чтобы лучше видеть слабые полосы. $\Delta E = 60000$ (а), 60700 (б) и 61100 см⁻¹ (в).

Свечение Gd³⁺ (*f*⁷)

Впервые 5d-4f-свечение ионов гадолиния в CaF₂ обнаружено в работе [7]. Относительно слабая полоса свечения с максимумом при 129 нм ионов Gd³⁺ обнаружена нами при низких температурах в кристаллах CaF₂ с концентрацией примеси GdF₃ от 0.01 до 1 моль. % при возбуждении светом криптоновой лампы. Интенсивность полосы свечения монотонно растет с увеличением концентрации GdF₃. В кристаллах SrF₂, BaF₂ по-

добной полосы свечения не обнаружено. Очевидно, температурное тушение 5d-4f-свечения Gd³⁺ в CaF₂ и отсутствие свечения в SrF₂ и BaF₂ обусловлено близостью 5d-уровня Gd³⁺ к зоне проводимости.

Свечение Er³⁺ (*f*¹¹)

Наряду с наиболее интенсивной полосой при 166.7 нм в кристаллах CaF₂-0.01%ErF₃ наблюдается ряд менее интенсивных полос, хорошо соответствующих переходам с 5d-уровня на возбужденные 4f-уровни иона эрбия (рис. 2). Относи-

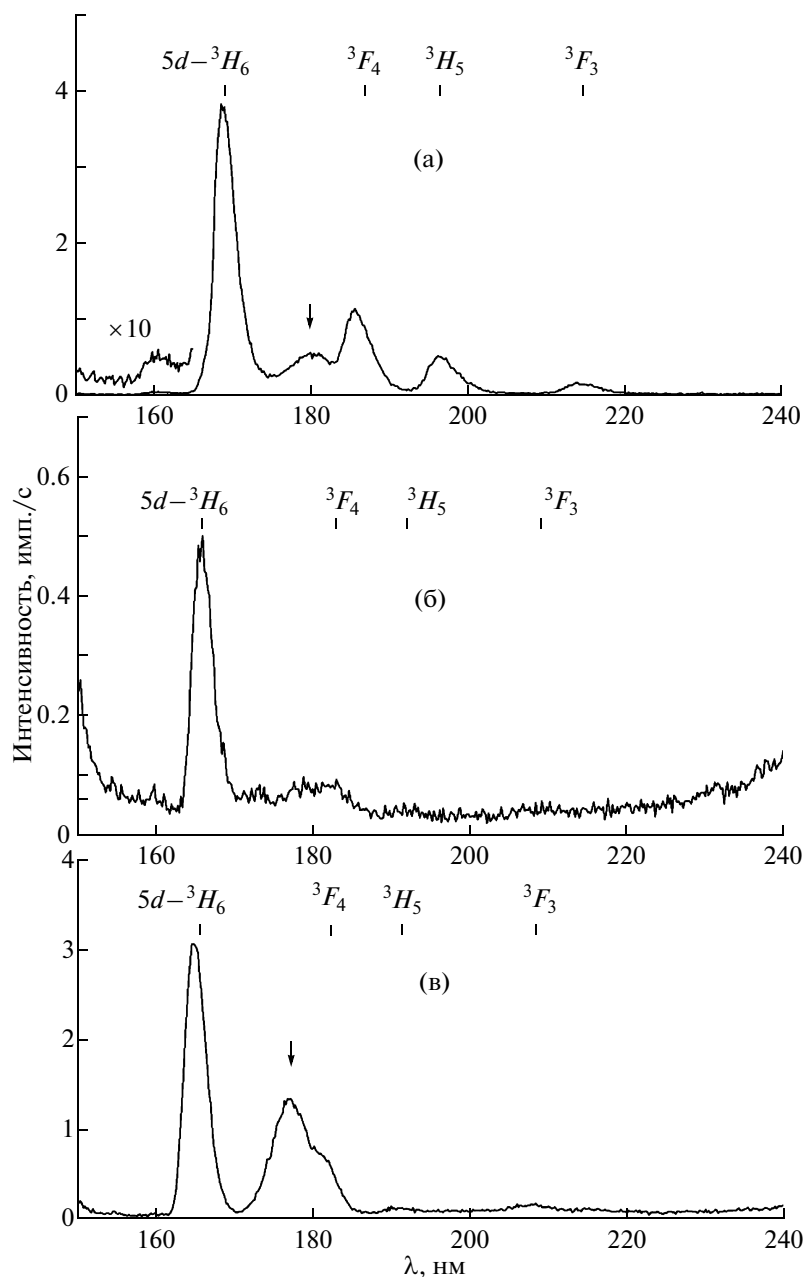


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, но с примесью 0.01 моль. % TmF_3 . Стрелками указаны полосы, относящиеся к агрегатным центрам (см. текст). $\Delta E = 59\,100$ (а), $60\,300$ (б) и $60\,600\text{ см}^{-1}$ (в).

тельная интенсивность этих полос уменьшается при переходе к SrF_2 и BaF_2 . Узкая полоса при 225 нм и дублет при 235 нм в CaF_2 , отсутствующие в спектрах SrF_2 , BaF_2 , возможно связаны с переходами с $4f$ -оболочки (см. рис. 2).

Свечение Tm^{3+} (f^{12})

Помимо основной полосы свечения $5d-^3H_6$ наблюдались еще три полосы свечения, хорошо соответствующие переходам с уровня $5d$ на 3F_4 , 3H_5 , 3F_3 в ионах Tm^{3+} (рис. 3). Помимо этих полос

во всех кристаллах наблюдалась достаточно интенсивная полоса с максимумом 178–180 нм (см. рис. 3). Относительная интенсивность этой полосы сильно увеличивается с ростом концентрации туля, что указывает на принадлежность этой полосы к агрегатным центрам. При возбуждении $\text{CaF}_2-0.01\%$ TmF_3 светом криптоновой лампы (123.6 нм) наблюдаются также отчетливые полосы свечения 146.4 и 159.5 нм, обусловленные, очевидно, переходами с более высоких возбужденных состояний $5d$ -оболочки на основное состояние 3H_6 иона Tm^{3+} .

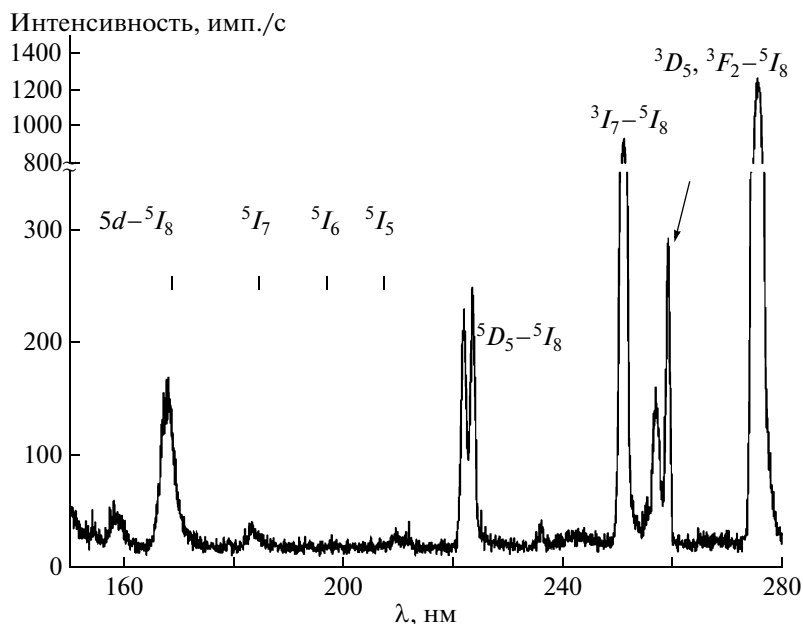


Рис. 4. Спектры свечения кристаллов CaF₂ с примесью 0.01 моль. % HoF₃, измеренные при температуре 78 К. Длина волны возбуждения 147 нм. Стрелкой указана линия лампы второго порядка 129.6 нм.

Свечение Ho³⁺ (*f*¹⁰)

Слабое свечение в области вакуумного ультрафиолета обнаружено в кристаллах CaF₂–HoF₃ (рис. 4). Полоса при 168.1 нм принадлежит переходу $5d-^5I_8$, а слабая полоса при 183.8 нм — переходу $5d-^5I_7$. Полосы свечения с длинами волн больше 220 нм очевидно принадлежат $4f-4f$ -переходам. Полоса около 224 нм — переходу $^1D_2-^5I_8$ [8].

ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее интенсивные полосы свечения ионов Nd, Er, Tm в кристаллах щелочно-земельных фторидов близки к полосам свечения, наблюдаемым в кристаллах LiYF₄ [2]. Интенсивные полосы свечения, наблюдаемые нами в SrF₂–0.01 моль. % ErF₃ или TmF₃, близки к полосам, измеренным ранее в кристаллах SrF₂–1% MeF₃ [6]. Эти полосы характеризуются относительно медленными временами затухания свечения и относятся к переходам с высокоспинового $5d^14f^{n-1}$ -состояния на низкоспиновое основное состояние [2, 6]. Для ионов тяжелых лантаноидов, у которых число электронов на *f*-оболочке больше 7, для каждой электронной конфигурации возможны два состояния, полный спин которых отличается на единицу. Состояния обозначаются как высокоспиновое и низкоспиновое. Основное состояние является низкоспиновым. Наинижнее возбужденное состояние — высокоспиновое. В результате обменного взаимодействия в высокоспиновом состоя-

нии электроны в большей степени пространственно удалены друг от друга и меньше отталкиваются друг от друга. Вследствие этого высокоспиновое состояние является низшим возбужденным состоянием. Энергетический зазор между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями в LiYF₄ определен по спектрам возбуждения и составляет для Ho³⁺ 3460 см⁻¹, для Er³⁺ 3330 см⁻¹, для Tm³⁺ 2070 см⁻¹ [13]. В ряде кристаллов (LiYF₄, YF₃) в спектрах свечения ионов Er³⁺, Tm³⁺ наблюдались также относительно интенсивные коротковолновые полосы свечения с быстрым затуханием (в наносекундной области), которые относят к переходам с низкоспинового возбужденного $5d^14f^{n-1}$ -состояния [2]. По-видимому, полоса свечения 159 нм в кристаллах CaF₂–HoF₃ (см. рис. 4), отстоящая от наиболее интенсивной полосы 168.4 нм на 3700 см⁻¹, обусловлена переходами с низкоспинового состояния. Следует заметить, что в ряду ионов Tm–Er–Ho у иона Ho³⁺ наибольший зазор между низко- и высокоспиновыми возбужденными состояниями, и поэтому следует ожидать наименьшей вероятности безызлучательного перехода между этими состояниями. Вероятность безызлучательных многофононных переходов экспоненциально уменьшается с увеличением энергетического зазора между состояниями. В кристаллах щелочно-земельных фторидов излучательные переходы ионов Er, Tm с низкоспинового состояния имеют весьма малую интенсивность (см. также [6]), причем интенсив-

ность переходов уменьшается в ряду от CaF_2 к BaF_2 (рис. 2, 3).

В кристаллах щелочно-земельных фторидов в спектрах свечения ионов Nd^{3+} обнаружены коротковолновые сателлиты $5d-4f$ -полос свечения (рис. 1). Сателлиты наблюдаются для всех групп переходов $5d - {}^4I, {}^4F, {}^4G$ (рис. 1). Поскольку ион Nd^{3+} относится к легким лантаноидам, то основное состояние в отличие от тяжелых лантаноидов следует классифицировать как высокоспиновое. Возможно, наблюдаемые коротковолновые сателлиты обусловлены переходами с возбужденного низкоспинового состояния на основное высокоспиновое. В отличие от тяжелых лантаноидов оптические переходы для коротковолновых полос свечения должны быть запрещены по спину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Makhov V.N., Khaidukov N.M., Kirikova N.Yu., Kirm M., Krupa J.C., Ouvarova T.V., Zimmerer G.* // Nucl. Instrum. Meth. A. 2001. V. 470. P. 290–294.
2. *Wegh R.T., Meijerink A.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 10820.
3. *Stryganyuk G., Zimmerer G.* // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1570.
4. Phosphor Handbook / Ed. by Yen W., Shionoya S., Yamamoto H. CRC Press, 2007. 1200 p.
5. *Yang K.H., DeLuca J.A.* // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. P. 499.
6. *Ivanovskih K., Pustovarov V.A., Kirm M., Shulgin B.V.* // J. Luminesc. 2007. V. 122–123. P. 28.
7. *Makhov V.N., Batygov S.Kh., Dmitruk L.N., Kirm M., Vielhauer S., Stryganyuk G.* // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1565.
8. *Wegh R.T., Meijerink A., Lamminmaki R., Holsa J.* // J. Luminesc. 2000. V. 87–89. P. 1002.
9. *Sarantopoulou E., Kollia Z., Cefalas A.C.* // Opt. Commun. 1999. V. 169. P. 263.
10. *Sarantopoulou E., Kollia Z., Cefalas A.C. et al.* // Opt. Commun. 1998. V. 156. P. 101.
11. *Mujaji M., Comins J.D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 6092.
12. *Radzhabov E., Figura P.* // Phys. Stat. Sol. (b) 1994. V. 186. P. K37.
13. *van Pieterse L., Reid M.F., Wegh R.T., Meijerink A.* // J. Luminesc. 2001. V. 94–95. P. 79.