

***f-f*-ПЕРЕХОДЫ В СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ KMgF_3 ,
 NaMgF_3 , АКТИВИРОВАННЫХ Eu^{2+}** С. Н. Бодруг, Е. Г. Валяшко, В. Н. Медникова,
Д. Т. Свиридов и Р. К. Свиридова

В работе исследованы спектры поглощения и люминесценции синтетических монокристаллов $\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$, $\text{NaMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ при $T=290, 77, 4.2^\circ \text{K}$. Широкие полосы поглощения в области $34700, 43460 \text{ см}^{-1}$ ($\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$) и $31640, 41310 \text{ см}^{-1}$ ($\text{NaMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$) сопоставляются с *f-d*-переходами в ионе Eu^{2+} . Тонкая структура спектра поглощения и люминесценции в области $27884, 28260 \text{ см}^{-1}$ ($\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$) и $27722, 28136 \text{ см}^{-1}$ ($\text{NaMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$) объясняются *f-f*-переходами в ионе Eu^{2+} .

Кристаллы, активированные ионами редких земель в двухвалентном состоянии, перспективны для использования в качестве элементов лазеров, так как широкие интенсивные электрические дипольные *f-d*-переходы обеспечивают возможность эффективной накачки, а на узких *f-f*-линиях весьма вероятно генерация. Однако в исследованных до настоящего времени кристаллах, активированных Eu^{2+} , область локализации *f-f*-переходов оказывалась перекрытой интенсивными полосами *f-d*-переходов. Интересное исключение представляют кристаллы KMgF_3 и NaMgF_3 . Как показали спектроскопические исследования, европий в эти кристаллы входит в двухвалентном состоянии. По сравнению со спектрами Eu^{2+} в других кристаллах полосы *f-d*-переходов сильно смещены в коротковолновую сторону и *f-f*-переходы выделяются четко. Результаты исследования спектров этих кристаллов и приводятся в настоящей работе.

Монокристаллы $\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{NaMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ выращивались на кафедре физики кристаллов МГУ методом Чохральского в гелиевой атмосфере в графитовом тигле. Примесь вводилась в виде фторида EuF_3 в количестве $0.1\text{--}2.0$ ат. %.

Кристаллы соединений с составом ABF_3 имеют структуру типа перовскита [1]. KMgF_3 относится к пространственной группе O_h^1 . Элементарная ячейка представляет куб, в центре граней которого находятся ионы F, в центре куба Mg, в вершинах K.

Кристаллы NaMgF_3 имеют орторомбическую ячейку — предполагаемая пространственная группа C_{2v}^7 [1].

Чистые кристаллы прозрачны в области $10\ 000\text{--}45\ 000 \text{ см}^{-1}$. В кристаллах, активированных европием, в спектрах поглощения зарегистрированы широкие интенсивные полосы с максимумами в KMgF_3 — 34700 и 43460 см^{-1} , в NaMgF_3 — 31640 и 41310 см^{-1} (рис. 1) и (в Na-фторидах) относительно узкая полоса $\sim 28\ 480 \text{ см}^{-1}$. В хорошо изученных спектрах Eu^{2+} в кристаллах MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) аналогичные широкие полосы авторы [2] относят к *f-d*-переходам.

В спектрах люминесценции NaMgF_3 в длинноволновой области ($\sim 25\ 800 \text{ см}^{-1}$) наблюдается довольно интенсивный фон и (не на всех образцах) слабая размытая полоса $\sim 27\ 300 \text{ см}^{-1}$. Наличие интенсивного фона ($\sim 25\ 000 \text{ см}^{-1}$) в спектрах кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$, $\text{SrF}_2\text{-Eu}^{2+}$ отмечается в [2]. Размытая полоса, по-видимому, не относится к европию, а объясняется высвечиванием каких-то дефектных центров.

Расчет уровней энергии возбужденной $4f^65d$ -конфигурации в кубическом поле выполнен Ереминым [3]. Согласно диаграмме, приведенной в [3], в спектре $4f^65d$ -конфигурации имеется три группы уровней. В соответствии с правилами отбора электрические дипольные переходы разрешены на первые две группы, причем нижним штарковским подуровнем является $4\Gamma_8$ (8H). Коротковолновые полосы поглощения с максимумами $34\,700\text{ см}^{-1}$ в KMgF_3 и $31\,640\text{ см}^{-1}$ в NaMgF_3 следует отнести к переходу $^8S_{7/2}(f^7) \rightarrow ^8H^8D^8F(4f^65d)$. Полосы $43\,460\text{ см}^{-1}$ в KMgF_3 и $41\,310\text{ см}^{-1}$ в NaMgF_3 — к переходу $^8S_{7/2} \rightarrow ^8P^8G(4f^65d)$. По расстояниям между максимумами полоса $28\,480\text{ см}^{-1}$ укладывается в энергетическую схему [3], если предположить, что она связана с переходом $^8S_{7/2}(f^7) \rightarrow ^4F_8$ (8H) [4]. Расстояние между максимумами широких полос в KMgF_3 — 9000 см^{-1} , в NaMgF_3 — 9700 см^{-1} . По расчетной диаграмме это соответствует силе октаэдрического кристаллического поля $Dq \sim 800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. По сравнению со спектрами CaF_2 , у которого $Dq \sim 1200\text{ см}^{-1}$, все уровни $^8H^8D^8F$ в KMgF_3 и NaMgF_3 смещены в сторону больших энергий.

Кроме широких полос, по спектрам поглощения определены две группы узких линий, локализованных в KMgF_3 в области $27\,884\text{--}27\,799$ и $28\,261\text{--}28\,228\text{ см}^{-1}$, в NaMgF_3 $27\,722\text{--}27\,601$ и $28\,136\text{--}28\,003\text{ см}^{-1}$. В спектре люминесценции при комнатной температуре регистрируются обе группы, при азотной — только одна, более длинноволновая (рис. 2).

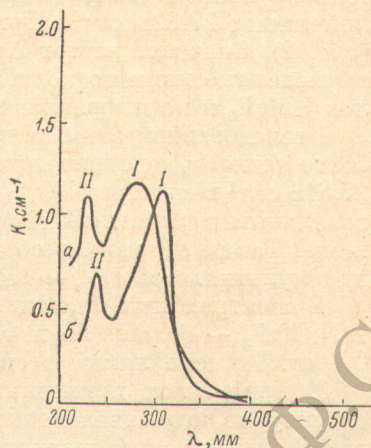


Рис. 1. Широкие полосы поглощения в кристаллах $\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ (а) и $\text{NaMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ (б).

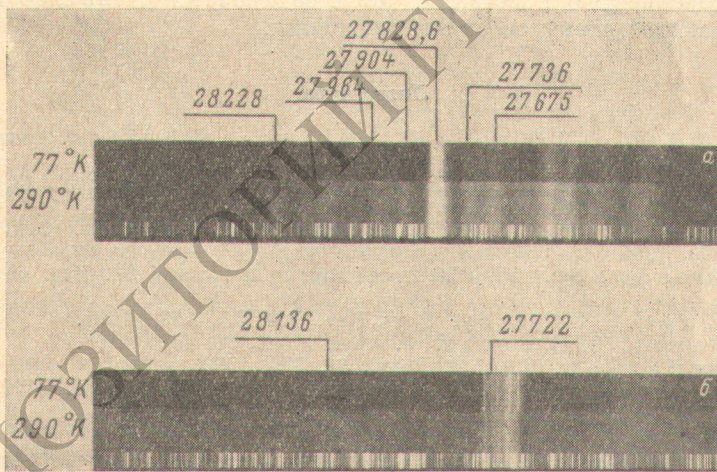


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов $\text{KMgF}_2\text{-Eu}^{2+}$ (а) и $\text{NaMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ (б).

Тонкая структура этих спектров в KMgF_3 и NaMgF_3 резко различна, но в обоих кристаллах расщепление термов очень слабое — расстояние между максимумами полос $\sim 3\text{--}10\text{ см}^{-1}$. С понижением температуры от 77 до 4.2° K ширина линий изменяется незначительно, положение максимумов (в пределах точности измерений $\pm 1\text{ см}^{-1}$) не меняется. Эти группы линий мы относим к $f\text{--}f$ -переходам $^8S_{7/2} \leftrightarrow ^6P_{7/2}$, $^8S_{7/2} \leftrightarrow ^6P_{5/2}$. Положение термов $^6P_{7/2} - 27\,000\text{ см}^{-1}$ и $^6P_{5/2} - 28\,000\text{ см}^{-1}$ иона Eu^{2+} предсказано Феофиловым [5]. Эти числа хорошо согласуются с найденными экспериментально.

Как видно, установленное автором [5] постоянство отношений энергий соответствующих состояний для f -электронов трех- и двухвалентных ионоз зарядных ионов TR подтверждается и на примере Eu^{2+} .

В области $f-f$ -переходов в спектре люминесценции $\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ четко выражена электронно-колебательная структура. При $T=295^\circ\text{K}$ колебательные полосы расположены симметрично относительно чисто электронной линии $27\,828\text{ см}^{-1}$. При $T=77^\circ\text{K}$ антистоксовы полосы вымерзают (рис. 2). Значение частот $\Delta\nu=85, 145, 280, 330, 410, 420, 500, 520\text{ см}^{-1}$, вычисленные нами по колебательному спектру, определены для кристаллов KMgF_3 и по инфракрасным спектрам поглощения и отражения [6, 7].

Исследованием азимутальных зависимостей степени поляризации наиболее четко выделенных при 77°K полос люминесценции $27\,836, 27\,829, 27\,819\text{ см}^{-1}$ в спектре $\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ установлено, что они относятся к тетрагональным центрам. В NaMgF_3 симметрия примесных центров C_{2v} или ниже. Таким образом, в обоих кристаллах число разрешенных переходов для мультиплетов $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}, ^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ — четыре и три.

В спектрах этих мультиплетов зарегистрировано в KMgF_3 8 и 6 линий, в NaMgF_3 — больше 50 и 40. При понижении концентрации Eu от 2 до 0.1 ат. % число линий в спектрах люминесценции не уменьшалось.

В кристаллах примесные катионы нередко находятся в нескольких структурно неэквивалентных состояниях. Если учитывать только число линий, можно предположить, что в $\text{KMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$ образуются два типа центров. Но характер изменения спектров при понижении температуры и очень слабая зависимость от концентрации Eu^{2+} в соотношениях интенсивностей люминесцентных линий для двухцентровой системы не типичны.

Спектры $\text{NaMgF}_3\text{-Eu}^{2+}$, очевидно, не могут быть объяснены учетом только шарикового расщепления и большим (больше 10) числом центров. В этих кристаллах наблюдается полное (и по спину) снятие вырождения. Вероятнее всего, это явление вызвано обменным взаимодействием, но не между примесными катионами, как в рубине [8, 9], а с катионами основной решетки. Такой тип связи для примесных катионов должен быть структурной особенностью кристалла, чем и объясняется очень слабая зависимость характера спектров от концентрации.

Литература

- [1] E. S. F. Chao, H. T. Evans, B. J. Skinner, C. Milton. Amer. Mineral., 46, 379, 1961.
- [2] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 13, 235, 1962.
- [3] М. В. Еремин. Опт. и спектр., 26, 578, 1969.
- [4] Б. П. Захарченя, И. Б. Русанов, А. Я. Рыскин. Опт. и спектр., 18, 999, 1965.
- [5] П. П. Феофилов. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 87. Изд. «Наука», М., 1966.
- [6] G. R. Hunt, C. H. Perry. Phys. Rev., 134, 3A, A688, 1964.
- [7] E. F. Joing, C. H. Perry. J. Appl. Phys., 38, 4624, 1967.
- [8] A. L. Schawlow. J. Appl. Phys., 33, 395, 1962.
- [9] А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов. ФТТ, 7, 1162, 3431, 1965.

Поступило в Редакцию 18 августа 1971 г.