

на рисунках для сравнения показаны функции прямого возбуждения линий из нормального состояния атома). На рис. 3 приведена $f(V)$ ионной линии Ne II 3324 Å. Характерной особенностью функций возбуждения ионных линий является меньший наклон $f(V)$ в припороговой области по сравнению с атомными. Максимум $f(V)$ у них шире и расположен примерно на 10 эВ выше порога ступенчатого возбуждения.

Измерив концентрацию метастабильных атомов, концентрацию электронов в пучке и интенсивности ступенчато возбужденных линий, мы оценили максимальные величины сечений для ступенчатых процессов, которые оказались для атомов $Q_{ст.} \approx 10^{-15} - 10^{-14}$ см², а для ионов, возбуждаемых из атомных метастабильных состояний, $Q_{ст.} \approx 10^{-16}$ см². Эта оценка показывает, что сечения процессов ступенчатого возбуждения электронным ударом на несколько порядков величины превышают сечения прямого возбуждения.

Поступило в Редакцию 8 июля 1974 г.

УДК 535.37 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ НЕОДИМА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ОРТОАЛЮМИНАТА ЛЮТЕЦИЯ

А. О. Иванов, Л. Г. Морозова, И. В. Мочалов
и П. П. Феофилов

Монокристаллы ортоалюминатов иттрия и редкоземельных элементов $MAIO_3$ ($M=Y, PZ\bar{E}$), обладающие искаженной структурой перовскита, представляются в настоящее время одними из наиболее перспективных сред для генерации вынужденного излучения [1-5]. В литературе имеются сведения о существовании ортоалюминатов всех PZ \bar{E} , за исключением ортоалюмината лютеция, упоминаний о котором нам обнаружить не удалось. Более того, в работах [6] указывается, что при попытке выращивания кристаллов методом раствора в расплаве из смеси $Lu_2O_3 + Al_2O_3$ (1 : 1) образуется не ортоалюминат, а гранат $Lu_3Al_5O_{12}$ и избыток окиси лютеция. В работе [7] вообще отрицается существование моноалюминатов итербия и лютеция, а авторы работы [8], исследовавшие смешанные кристаллы $Er_{0.5}Lu_{0.5}AlO_3$, отмечают, что им не известно соединения $LuAlO_3$. В то же время предполагаемая прозрачность этой матрицы в широком спектральном диапазоне, связанная с отсутствием поглощения ионами Lu^{3+} , и возможность активации как редкоземельными ионами, так и ионами группы железа (в частности, хромом) давали основания считать, что ортоалюминат лютеция мог бы рассматриваться как интересная активная среда.

В настоящей работе была предпринята попытка получить монокристаллы ортоалюмината лютеция методом Чохральского. Кристаллы выращивались из расплава $Lu_2O_3 + Al_2O_3$, имевшего стехиометрический состав 1 : 1. В шихту вводился 1 ат.% неодима в виде окиси. Выращенные кристаллы прозрачны и имеют характерную для активированных неодимом сред розово-фиолетовую окраску. Полученная рентгенограмма позволяет отнести выращенные кристаллы к структурному типу псевдоперовскита.

При возбуждении в полосах поглощения иона Nd^{3+} кристаллы обнаруживают интенсивную инфракрасную люминесценцию, спектры которой в областях, соответствующих переходам на термы ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$, приведены на рис. 1. Схема штарковского расщепления термов, построенная на основании этих спектров, представлена на рис. 2.

Сопоставление спектров и энергетических схем выращенных нами кристаллов и кристаллов $YAlO_3$ [9] и $GdAlO_3$ [9], активированных ионами Nd^{3+} , не оставляет никаких сомнений в том, что полученные кристаллы представляют собой ортоалюминат лютеция и что структура активаторных центров в них полностью аналогична имеющей место в ортоалюминатах иттрия и гадолиния (а также в галлате лантана и других алюминидных и галлиевых перовскитах). В то же время приведенные на рис. 2 схемы энергетических уровней полностью отличны от схем уровней неодима в лютециево-алюминидном гранате $Lu_3Al_5O_{12}$, приведенных в [10, 11].

Величина расщепления терма ${}^4F_{3/2}$, равная в $LuAlO_3$ 131 см⁻¹, несколько превышает наблюдаемые в $YAlO_3$, $GdAlO_3$ и $LaGaO_3$ (125, 116 и 105 см⁻¹ соответственно), что свидетельствует о несколько большей некубической компоненте кристаллического поля. В то же время общее штарковское расщепление термов 4I_7 , практически одинаково во всех ортоалюминатах. Расстояние между центрами тяжести термов ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{9/2}$, равное 11 157 см⁻¹, меньше чем соответствующие расстояния в случае $YAlO_3$ (11 191 см⁻¹), $GdAlO_3$ (11 221 см⁻¹) и $LaGaO_3$ (11 244 см⁻¹). Следовательно, нефелоксетический сдвиг терма ${}^4F_{3/2}$ (относительно его положения в аква-ионе — 11 580 см⁻¹) максимален в случае $LuAlO_3$ (-423 см⁻¹), что означает, что среди рассматриваемых в этой матрице связей активатор-лиганды наиболее ковалентны.

Длительность люминесценции при 300° К составляет 160 мксек. и увеличивается до 180 мксек. при охлаждении кристаллов до 77° К.

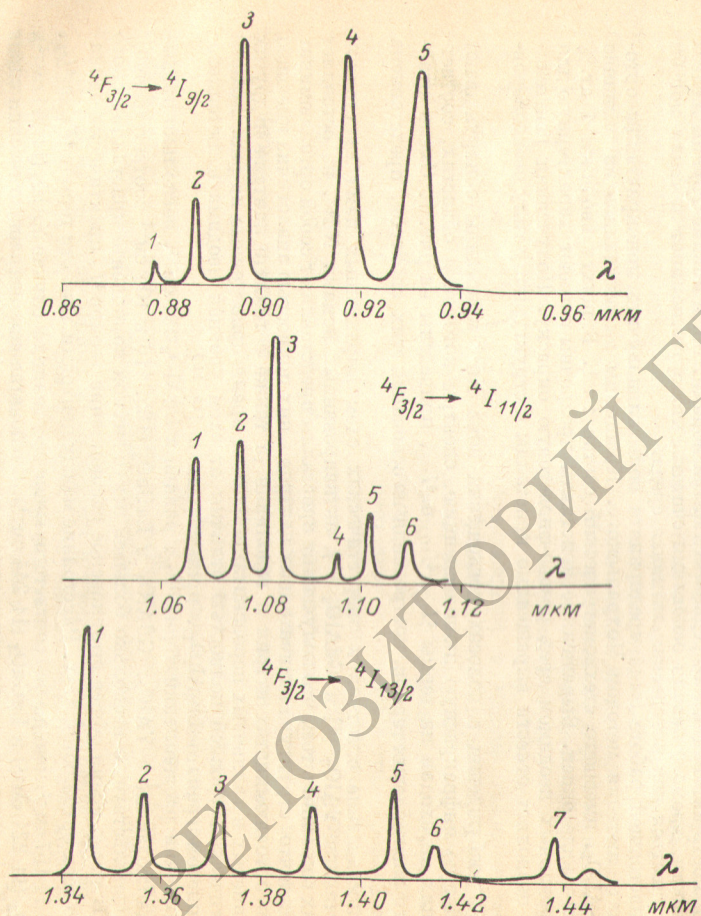


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов LuAlO₃-Nd. T=77°K.

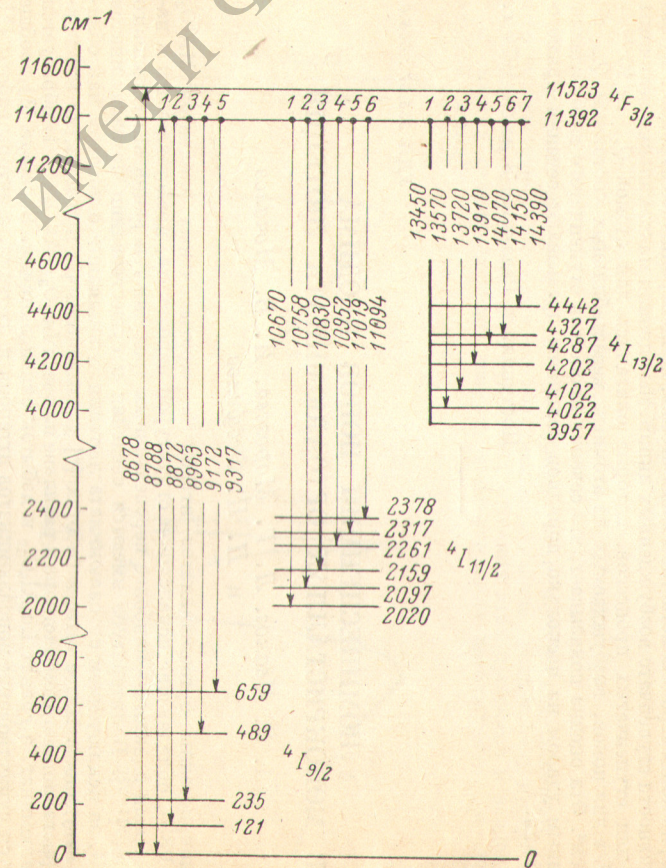


Рис. 2. Схема энергетических уровней иона Nd³⁺ в кристаллах LuAlO₃; T=77°K. Жирные стрелки указывают предполагаемые вынужденные переходы.

Таким образом, результаты работы показывают, что ортоалюминат лютеция не существует, но и может быть получен в виде крупных монокристаллов хорошего качества. Очевидно, сравнительно быстрая кристаллизация при вытяжке расплава, имеющего стехиометрический состав (1 : 1), позволяет стабилизировать структуру перовскита для всех ортоалюминатов, включая ортоалюминат нестрема на то что, как известно, для алюминатов РЗЭ иттриевой подгруппы структура граната с соотношением компонент 3 : 5.

Можно полагать, что стимулированное излучение неодима в ортоалюминате лютеция по аналогии с ортоалюминатом иттрия будет возбуждаться с низким порогом, генерация должна начинаться (при 77° К) на переходах, соответствующих наиболее интенсивным линиям люминесценции в группах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, а именно линиям с $\lambda = 1.0830$ и 1.345 мкм.

Литература

- [1] X. C. Багдасаров, А. А. Каминский. Письма в ЖЭТФ, 9, 501, 1969; X. C. Багдасаров, А. А. Каминский, Г. И. Рогов. ДАН СССР, 185, 1022, 1969; X. C. Багдасаров, Г. А. Богомолова, А. А. Каминский А. М. Кеворков, Г. И. Рогов. Кристаллография, 14, 423, 513, 1969; A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov, D. Li. Phys. stat. sol. (a), 15, K141, 1973.
- [2] M. J. Weber, M. Bass, K. Andringa, R. R. Monchamp, E. Compreschio. Appl. Phys. Lett., 15, 342, 1969; M. J. Weber, M. Bass, G. A. de Mars, K. Andringa, R. R. Monchamp. IEEE J. Quant. Electr., QE-6, 654, 1970.
- [3] M. J. Weber, T. E. Varitimos. J. Appl. Phys., 42, 4996, 1971.
- [4] M. J. Weber, M. Bass, G. A. de Mars. J. Appl. Phys., 42, 301, 1971; M. J. Weber, M. Bass, T. E. Varitimos, D. P. Vua. IEEE J. Quant. Electr., QE-9, 1079, 1973.
- [5] G. A. Keig, L. G. De Shaser. Laser und Elektrooptik, 3, 45, 1972.
- [6] S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring. J. Res. Nat. Bur. Stand., 65A, 345, 1961; G. Garton, B. M. Wanklyn. J. Cryst. Growth, 1, 164, 1967.
- [7] К. И. Портной, М. И. Тимофеева. Химия высокотемпературных материалов. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [8] X. C. Багдасаров, А. А. Каминский, А. М. Кеворков, С. Э. Саркисов, Т. А. Тевосян. Кристаллография, 18, 1083, 1973.
- [9] П. А. Арсеньев, К. Э. Бинерт. Ж. прикл. спектр., 17, 1084, 1972; P. A. Arsenjev, K. E. Bienert. Phys. Stat. Sol. (a), 9, K53, 1972.
- [10] З. Т. Азаматов, П. А. Арсеньев, М. В. Чукичев. Кристаллография, 15, 827, 1970.
- [11] А. А. Каминский, П. В. Клевцов, X. C. Багдасаров, А. А. Майер, А. А. Павлюк, А. Г. Петросян, М. В. Провоторов. Письма в ЖЭТФ, 16, 548, 1972.

Поступило в Редакцию 18 октября 1974 г.