

СПЕКТРЫ ИОНА Er^{3+} В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

И. Б. Айзенберг, М. С. Орлов и А. Л. Столов

В серии смешанных кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ получены оптические спектры, относящиеся к кубическому и двум аксиальным центрам иона Er^{3+} . Измерены времена дезактивации уровня $^4\text{S}_{3/2}$, а также колебательные частоты в электронно-колебательном спектре кубического центра. Обсуждаются возможные изменения структуры ближайшего окружения активатора.

Двух- и более компонентные кристаллы, активированные ионами редких земель, находят применение в качестве рабочих матриц оптических квантовых генераторов [1]. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей строения активаторного центра и динамики решетки в таких системах. Однако до сих пор подобных исследований почти не проводилось и в большинстве работ авторы ограничивались описанием генерационных характеристик.

В настоящем сообщении излагаются результаты спектроскопических исследований одной из простых в структурном отношении смешанных кристаллических систем $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$, содержащей 0.1%-ю примесь ионов Er^{3+} . Спектр этого иона в однокомпонентных фторидах щелочноземельной группы подробно изучен методами оптической и ЭПР спектроскопии [2-4]. Наряду с кубическими центрами в каждой из основ образуется по одному аксиальному центру: тетрагональному в CaF_2 и тригональному в SrF_2 . Анализируя изменения в штарковской структуре оптических спектров, а также релаксационных характеристик в ряду смешанных основ, можно было судить о изменениях, происходящих в активаторном центре.

1. В спектре фотолюминесценции смешанных кристаллов при малых концентрациях стронция (до 5%) возникает ряд новых линий, расположенных вблизи линий тетрагонального центра Er^{3+} в чистом флюорите (на рис. 1 новые линии помечены стрелками). По числу и положению штарковских компонент этот новый спектр может быть отнесен к центру, близкому по структуре с тетрагональным центром и отличающемуся от последнего наличием иона Sr^{2+} в позиции одного из ионов Ca^{2+} ближайшей катионной сферы.

Дальнейшее увеличение примеси Sr^{2+} приводит к сильному неоднородному уширению и полной перестройке спектра, что отражает перемещение междуузельного иона F^- из тетрагональной по отношению к Er^{3+} позиции в тригональную. Несмотря на значительную ширину линий, заметно, что в области, близкой к середине ряда смешанных основ ($0.3 < x < 0.7$), штарковская структура спектра не является суперпозицией спектров тетрагонального и тригонального центров. Последнее свидетельствует о том, что в смешанных кристаллах могут существовать центры, отличающиеся структурой от центров в индивидуальных фторидах.

2. В работе [5] было показано, что при возбуждении активированных кристаллов типа флюорита катодными лучами высвечиваются преимущественно центры с нелокальной зарядовой компенсацией. На рис. 2 приведены отдельные участки спектра катодолюминесценции, содержащие линии, отнесенные нами к бесфонным переходам в кубическом центре

Er^{3+} [8]. Как видно из рис. 2, по мере разупорядочения кристаллической структуры эти линии расщепляются на две либо три компоненты. Отметим также, что в одинаковых матрицах неоднородное уширение линий кубического центра существенно меньше, чем аксиального.

Исходный уровень люминесценции ${}^4\text{S}_{3/2}$ в кубическом кристаллическом поле является кватретом (Γ_8), а нижнее состояние ${}^4\text{I}_{15/2}$ распадается на три кватрета и два дублета (Γ_6 и Γ_7).

Аксиальная компонента кристаллического поля, вызывающая расщепление каждого из кватретных состояний на два дублета и соответствующее расщепление штарковских линий в спектре, появляется в результате внедрения в катионную сферу кубического центра

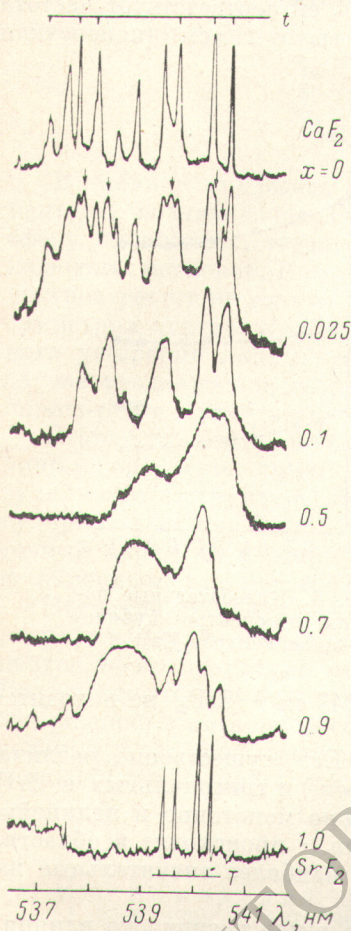


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции иона Er^{3+} в смешанных кристаллах при 77°K . Переход ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$.

На спектрах помечены линии тетрагональных (D) [4] и тригональных (T) [3] центров.

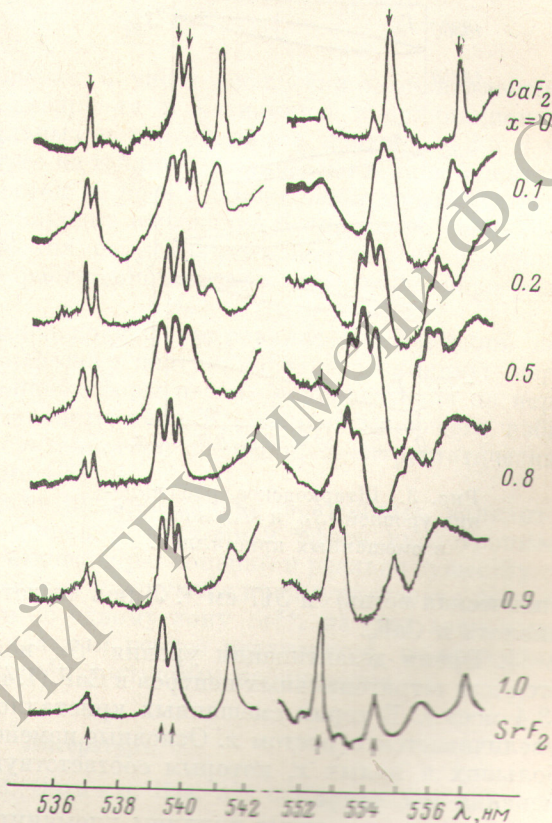


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции иона Er^{3+} в смешанных кристаллах при 77°K . Переход ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$.

Стрелками помечены аксиальные линии кубических центров.

чужеродных ионов. Такое расщепление, обнаруженное ранее при спектроскопическом исследовании ионов Tm^{2+} [6] и Gd^{3+} [7] в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$, может быть использовано для определения кратности вырождения штарковских уровней, связанных с наблюдаемым оптическим переходом.

На рис. 3 показана схема штарк-эффекта для уровней ${}^4\text{S}_{3/2}$ и ${}^4\text{I}_{15/2}$ кубических центров Er^{3+} в ряду смешанных основ, построенная по спектрам катодолуминесценции. Вытекающая из этой схемы идентификация кватретных состояний уровня ${}^4\text{I}_{15/2}$ полностью совпадает с предложенной нами ранее [8].

3. Штарковские линии кубических центров сопровождаются колебательными повторениями в стоксовой и антистоксовой областях. Хотя по существу колебательные частоты следует отнести к резонансным модам, отличающимся от фононного спектра кристалла главным образом вследствие изотопического эффекта, однако в SrF_2 это различие не столь существенно и наблюдаемые частоты могут быть однозначно сопоставлены предельным колебаниям фононных ветвей. Для большинства фононных частот удается проследить за их изменением вдоль ряда смешанных кристаллов (рис. 4). Так, согласно [9], частота 91 см^{-1} в SrF_2 относится к акустической ветви. Из рис. 4 следует, что в CaF_2 ей соответствует частота 135 см^{-1} . Аналогично прослеживается изменение частот 215 см^{-1} (поперечная

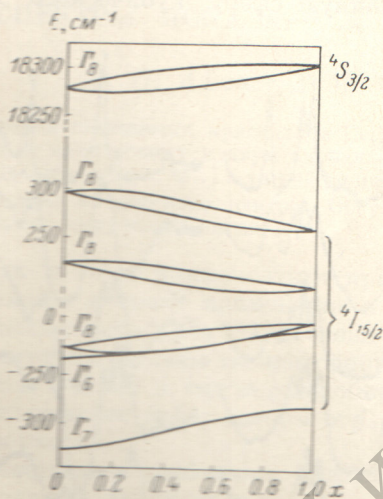


Рис. 3. Штарковское расщепление уровней ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в смешанных кристаллах.

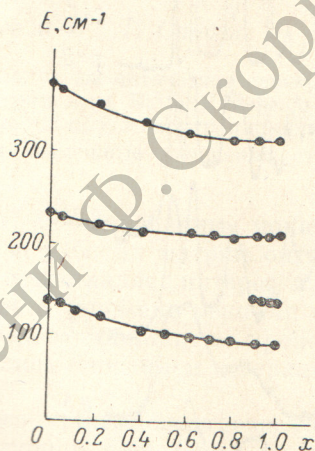


Рис. 4. Колебательные частоты в спектре кубических центров Er^{3+} .

оптическая ветвь) и 317 см^{-1} . Лишь частоте 143 см^{-1} (SrF_2) не находится аналога в CaF_2 .

4. Время дезактивации уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} существенно различается для тетрагональных центров в CaF_2 (1.4 мсек.) и тригональных в SrF_2 (3.4 мсек.). В серии смешанных кристаллов оно монотонно и нелинейно увеличивается с ростом x . Основные изменения τ происходят в областях больших и малых x , которым соответствуют наиболее значительные изменения в спектре.

Обсудим возможные причины упомянутого выше различного влияния разупорядоченности структуры на неоднородную ширину штарковских линий кубического и аксиальных центров.

Как известно [6], при переходе от индивидуальных фторидов к смешанным структурные изменения активаторного центра происходят в сравнительно удаленной катионной сфере (координационное число 12) и заключаются в замещении части катионов одного сорта на катионы другого сорта. Такая перестройка катионной координационной сферы оказывает влияние на величину и симметрию кристаллического поля, действующего на примесный ион. Независимо от механизма этого влияния изменение кристаллического поля определяется числом и расположением разноименных катионов в катионной координационной сфере.

При статистически равномерном распределении разноименных катионов по кристаллу доля центров, содержащих в катионной сфере n ионов Sr^{2+} , определяется соотношением:

$$c_n = c_{\text{Sr}}^n x^n (1-x)^{12-n},$$

из которого следует, в частности, что в диапазоне изменения x от 0.3 до 0.7 в кристалле одновременно присутствует в сравнимых концентрациях

5—6 групп центров, различающихся пропорциями Ca^{2+} и Sr^{2+} в катионной сфере. Многообразие центров в смешанных кристаллах обусловлено, кроме того, тем, что внутри каждой из групп осуществляется различное расположение разноименных катионов относительно осей симметрии центра.

Число неэквивалентных по катионной сфере центров в смешанных кристаллах

n	Число вариантов размещения	Первоначальная симметрия центра		
		кубическая	тригональная	тетрагональная
1	12	1	3	3
2	66	4	13	13
3	220	9	44	35

В таблице приведены сведения о числе физически неэквивалентных центров, возникающих при внедрении в катионную координационную сферу кубических, тетрагональных и тригональных центров 1, 2 и 3 чужеродных катионов. Как следует из таблицы, количество неэквивалентных центров растет не только с ростом n , но и с понижением первоначальной симметрии центра. Этот факт находит отражение в характере неоднородного уширения линий кубических и аксиальных центров. В последнем случае неоднородная ширина растет значительно быстрее по мере разупорядочения структуры.

Вторая причина, обуславливающая формирование неоднородной ширины штарковских линий аксиального центра, связана с влиянием нерегулярности в структуре катионной сферы редкоземельного иона на нерегулярность положения межузельного иона F^- , компенсирующего избыточный заряд активатора и связанного с последним электростатическим и обменным взаимодействиями [10].

Несмотря на большое число принципиально возможных вариантов расположения разноименных ионов в катионной сфере анизотропного центра, не все структуры энергетически равноценны и реально существуют. Вследствие этого при малых x , когда образуются преимущественно центры, содержащие в катионной сфере по одному иону Sr^{2+} , из трех возможных позиций этого иона в тетрагональном центре реализуется, по-видимому, один, спектр которого оказывается доступным наблюдению.

Литература

- [1] А. А. Каминский, В. В. Осико. Изв. АН СССР, сер. георг. матер., 7, 2049, 1965; 3, 417, 1969.
- [2] С. М. Рестор, В. С. Рандеу, Н. В. Моос. J. Chem. Phys., 45, 171, 1966.
- [3] И. Б. Айзенберг, И. Г. Сайткулов, А. Л. Столов. ФТТ, 10, 2030, 1968.
- [4] А. И. Смирнов. ФТТ, 12, 763, 1970.
- [5] Ф. З. Гильфанов, Р. К. Лукс, А. Л. Столов. ФТТ, 11, 2502, 1969.
- [6] М. Н. Толстой, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 19, 812, 1965.
- [7] Р. В. Ащепкова, Ф. З. Гильфанов, Л. Д. Иванова, М. С. Орлов, А. Л. Столов. Опт. и спектр., 19, 292, 1970.
- [8] И. Б. Айзенберг, Б. З. Малкин, А. Л. Столов. ФТТ, 13, 2566, 1971.
- [9] I. Richman. Phys. Rev., 133, A1364, 1964.
- [10] А. А. Антипин, М. П. Давыдова, М. В. Ережин, Р. К. Лукс, А. Л. Столов. Опт. и спектр., 33, 673, 1972.

Поступило в Редакцию 22 ноября 1973 г.