

принимать участие  $2a_1$ -,  $3t_2$ - и  $t_1$ -состояния иона  $SO_4^{2-}$ . Можно ожидать, что зоны будут широкими и с ярко выраженной анизотропией по разным направлениям.

Оценка величины энергии переходов зона—зона дает значение  $E_g \sim 9.0$  эв. В исследованных спектрах отражения имеются характерные ступеньки при 9.4 эв в  $K_2SO_4$  и 9.25 эв в  $Rb_2SO_4$ , которые, по-видимому, следует связать с началом межзонных переходов. Длинноволновые максимумы сопоставляются с переходами в экситонные состояния. В этом случае энергия связи экситона составляет 0.8 эв в  $K_2SO_4$  и 0.65 эв в  $Rb_2SO_4$ . Эти величины являются вполне разумными для анионных экситонов малого радиуса, в которых радиус экситона по порядку величины примерно равен постоянной решетки кристалла [2]. Структура в длинноволновых полосах спектра, по-видимому, связана с расщеплением экситонных уровней в кристаллическом поле низкой симметрии. Интерпретация коротковолновых полос в спектрах отражения сульфатов щелочных металлов затруднена без расчетов их зонной структуры.

Люминесценция, связанная с переходами между состояниями экситонов, и частично спектры отражения кристалла  $K_2SO_4$  исследовались также нами в работе [9].

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные показывают, что экситонные состояния в ионных кристаллах с комплексным анионом (гетеродесмические соединения) связаны с электронными переходами внутри сложных анионов.

Авторы благодарны Н. И. Силкину за любезно предоставленные монокристаллы, которые исследовались в данной работе.

### Литература

- [1] G. Liidja, V. Plehanov. J. Luminescence, 6, 71, 1973.
- [2] Р. Нокс. Теория экситонов. Изд. «Мир», М., 1966; Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Луцик, Т. А. Соовик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 36, 3, 1969.
- [3] D. M. Bishop, M. Randić. J. Chem. Phys., 45, 1880, 1966.
- [4] R. M. Anne. J. Chem. Phys., 46, 4645, 1967.
- [5] J. H. Hiller, V. R. Saunders. Inter. J. Quant. Chem., 4, 203, 1970.
- [6] M. F. Guest, J. H. Hiller, Inter. J. Quant. Chem., 6, 967, 1972.
- [7] H. Johansen. Theor. Chim. Acta, 32, 273, 1974.
- [8] R. Wood. J. Chem. Phys., 32, 1690, 1960.
- [9] В. Г. Плеханов, В. С. Осминин. Опт. и спектр., 38, 120, 1975.

Поступило в Редакцию 10 октября 1974 г.

УДК 535.372+621.373 : 535 : 548.0

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ВЫНУЖДЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ—ЭРБИЯ И ЛИТИЯ—ГОЛЬМИЯ

А. М. Морозов, И. Г. Подколзина, А. М. Ткачук,  
В. А. Федоров и П. П. Феофилов

Принципиальная возможность создания миниатюрных твердотельных лазеров стимулировала поиски систем с большими коэффициентами усиления и, следовательно, с высокими концентрациями активных ионов. Однако повышение концентрации активатора в лазерных кристаллах ограничивается обычно явлением концентрационного тушения люминесценции. Известное исключение из этого правила представляют ионы эрбия и гольмия, сохраняющие в ряде матриц способность люминесцировать при любой концентрации вплоть до соединений, в которых эти ионы являются основными компонентами кристаллической решетки. Эта способность позволила создать лазеры на основе кристаллов однокомпонентных соединений  $HoF_3$  [1] и  $Ho_2Al_2O_{12}$  [2], генерирующие в области 2 мкм. В настоящей заметке описываются люминесцентные и генерационные характеристики двух новых кристаллов  $ErLiF_4$  (ELF) и  $HoLiF_4$  (HoLF). Двойные фториды  $ErLiF_4$  и  $HoLiF_4$  кристаллизуются аналогично  $YLiF_4$  (YLF) и другим  $(P3\bar{9})LiF_4$  в структуре типа шеелита [3]. Исследование системы  $ErF_3-LiF$  [4] показывает, что соединение  $ErLiF_4$  стабильно и плавится при  $\approx 805^\circ C$ . Кристаллы выращивались по методу Чохральского со скоростью вытягивания 4–5 мм/час.<sup>1</sup> Выращенные кристаллы имели размеры:  $\varnothing 5-7$  мм,  $l=30-50$  мм. Плотность кристаллов ELF и HoLF равна 5.83 и 5.70 г/см<sup>3</sup> соответственно. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что кристаллы имеют структуру шеелита с параметрами решетки  $a=5.150$  и 5.164 и  $c=10.68$  и 10.78 Å для ELF и HoLF соответственно. Коэффициенты преломления при  $\lambda=589$  нм  $n_o$  и  $n_e$  равны 1.464 и 1.497 (ELF) и 1.464 и 1.498 (HoLF).

<sup>1</sup> Подробно условия выращивания монокристаллов  $(P3\bar{9})LiF_4$ , где  $P3\bar{9}=Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu$  и их кристаллохимические характеристики будут описаны в другой работе.

Спектроскопическое исследование кристаллов ELF и HoLF показало, что при низких температурах отдельные линии в спектрах люминесценции достаточно узки ( $2\div 5 \text{ см}^{-1}$ ), а их число и относительная интенсивность (исключая резонансные линии, практически полностью реабсорбированные) совпадают с наблюдаемыми в спектрах  $\text{Er}^{3+}$  [5] и  $\text{Ho}^{3+}$  в YLF. <sup>2</sup> Это дает основания утверждать, что центры свечения в изучавшихся концентрированных системах изоструктурны активаторным центрам в  $\text{YLiF}_4\text{-Er}^{3+}$  и  $\text{YLiF}_4\text{-Ho}^{3+}$  и что взаимодействие центров практически не сказывается на структуре термов.

Как и в ряде других матриц с относительно низкочастотным колебательным спектром, в двойных фторидах типа YLF ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  обнаруживают большое число

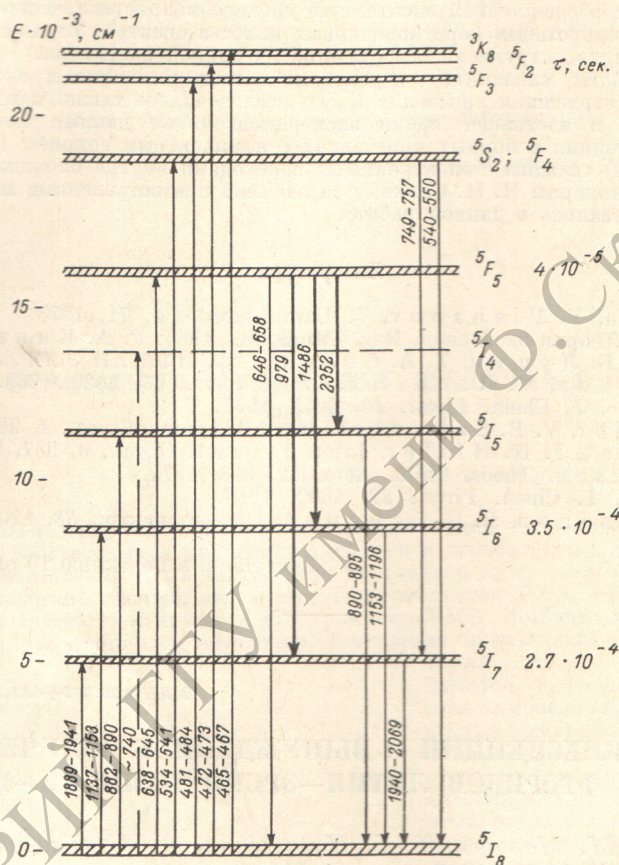


Схема термов ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{HoLiF}_4$ .

Стрелками указаны наблюдавшиеся переходы. Цифры на стрелках — длины волн в нанометрах. Жирные стрелки — переходы, на которых наблюдалась генерация вынужденного излучения. Цифры около термов — длительность возбужденного состояния при  $77^\circ \text{K}$ .

групп линий люминесценции, соответствующих переходам из ряда излучательных состояний наборы нижележащих термов [5]. Это приводит к тому, что вынужденное излучение этих ионов может генерироваться в этих матрицах на ряде переходов, а не только на резонансных, как в [1, 2].

Генерация вынужденного излучения наблюдалась нами при  $\approx 90^\circ \text{K}$  с помощью установки, параметры которой приведены в [2]. Типичные размеры образцов:  $\varnothing 3 \times 15 \text{ мм}$ .

$\text{ErLiF}_4$ . При комнатной температуре кристаллы обнаруживают лишь слабое видимое свечение, однако при охлаждении до  $77^\circ \text{K}$  появляется весьма яркая зеленая люминесценция, свидетельствующая о том, что терм  $4S_{3/2}$  становится при этом излучательным.

Испытания на генерацию показали, что при  $\approx 90^\circ \text{K}$  кристаллы ELF генерируют вынужденное излучение с  $\lambda = 1732 \pm 1 \text{ нм}$  и порогом возбуждения  $\approx 5 \text{ Дж/см}$ . Рассмотрение схемы термов иона  $\text{Er}^{3+}$  в ELF дает основания полагать, что генерация осуществляется на переходе между штарковскими компонентами термов  $4S_{3/2} - 4I_{9/2}$ . Это

<sup>2</sup> Более подробно спектрально-люминесцентные характеристики ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в YLF, ELF и HoLF будут приведены в отдельной публикации.

предположение подтверждается наблюдением кинетики красной (переход  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ ) люминесценции в момент возникновения генерации.

В области резонансного перехода  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  генерацию получить не удалось, несмотря на наличие сравнительно интенсивной люминесценции.

**HoLiF<sub>4</sub>.** Спектры люминесценции кристаллов состоят из ряда групп в видимой и инфракрасной области, часть которых идентифицируется как переходы из состояния  ${}^5F_5$  на компоненты лежащего ниже мультиплета  ${}^5I_{8+4}$  (см. рисунок). Варьируя зеркала селективного резонатора, нам удалось наблюдать генерацию вынужденного излучения на переходах между штарковскими компонентами термина  ${}^5F_5$  и термов  ${}^5I_5$ ,  ${}^5I_6$  и  ${}^5I_7$ . Длины волн генерируемого излучения равнялись соответственно  $2352 \pm 2$ ,  $1486 \pm 1$  и  $979 \pm 1$  нм. Пороги возбуждения генерации вынужденного излучения на этих переходах оказались близкими друг к другу и равнялись  $\approx 4-5$  дж/см. Как и в случае ELF, генерацию на резонансном переходе  ${}^5I_7 - {}^5I_8$  получить не удалось.

Таким образом, переход от активированных кристаллов YLiF<sub>4</sub>-Er и YLiF<sub>4</sub>-Ho, известных как перспективные лазерные среды [6], к однокомпонентным («самоактивированным») ErLiF<sub>4</sub> и HoLiF<sub>4</sub> позволяет существенно уменьшить размеры активных элементов лазеров при сохранении низких порогов и возможности получать вынужденное излучение на ряде переходов.

### Литература

- [1] D. P. Devor, B. H. Soffer, M. Robinson. Intern. Quantum Electr. Conf., 1970, Kyoto, Japan; Appl. Phys. Lett., 18, 122, 1971.
- [2] А. О. Иванов, И. В. Мочалов, А. М. Ткачук, В. А. Федоров, П. П. Феофилов. Квант. электрон., 2, 186, 1975.
- [3] C. Keller, H. Schmutz. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 900, 1965.
- [4] И. А. Иванова, М. А. Петрова, И. Г. Подколзина. Ж. неорг. химии, 20, N 8, 1975.
- [5] M. R. Brown, K. G. Roots, W. A. Shand. J. Phys. C. (Solid State), ser. 2, 2, 593, 1969.
- [6] R. L. Remski, L. T. James, K. H. Goen, B. Di Bartolo, A. Linz. IEEE, J. Quant. Electr., QE-5, 214, 1969; E. P. Chicklis, C. D. Naiman, R. C. Folweiler, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, A. Linz. Appl. Phys. Lett., 19, 119, 1971; E. P. Chicklis, C. S. Naiman, R. C. Folweiler, J. C. Doherty. IEEE. J. Quant. Electr., QE-8, 225, 1972.

Поступило в Редакцию 18 ноября 1974 г.

УДК 535.373

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БЕНЗОФЕНОНА

Л. М. Бабков, М. А. Ковнер, В. И. Мельник, Г. А. Пучковская,  
Н. П. Харченко и М. Т. Шпак

В работе [1] была впервые наблюдаена экситонная фосфоресценция кристаллического бензофенона, о чем свидетельствовало резонансное совпадение 0—0-полос измеренных спектров  $T_1 \leftarrow S_0$ -поглощения и  $T_1 \rightarrow S_0$ -испускания. Указанные спектры получены при температуре 4.2° К на образцах, очищенных путем тройной кристаллизации из ацетона и методом зонной плавки. При хранении образцы тщательно оберегались от воздействия УФ излучения, которое при комнатной температуре ведет к образованию примесей в виде продуктов фотохимических превращений [2].

В настоящей работе для получения спектра фосфоресценции использована ртутно-кварцевая лампа ДРШ-500. Спектр фотографировался на пленке РФ-3. Обработка спектрограммы производилась на микрофотометре МФ-4.

При  $T=4.2^\circ$  К спектр фосфоресценции кристалла бензофенона состоит из большого числа узких квазилиний, в расположении которых отчетливо выражена периодичность. Интервал периодичности соответствует частоте валентного колебания карбонильной группы  $C=O$  ( $1647 \text{ см}^{-1}$ ). Измерены частоты и пиковые интенсивности основного тона колебания карбонильной группы и его обертонов. Интерпретация колебательной структуры спектра фосфоресценции бензофенона предложена в [3] на основании теоретического расчета частот и форм нормальных колебаний свободной молекулы.

Расчет распределения интенсивности в электронно-колебательной прогрессии  $0,0-n \times 1647 \text{ см}^{-1}$  проведен в настоящей работе в кондоновском приближении, в котором интенсивность линии определяется квадратом интеграла перекрытия колебательных волновых функций комбинирующих электронных состояний. В самом общем случае между координатами возбужденного ( $Q'$ ) и основного ( $Q$ ) состояний имеет место связь [4]

$$Q' = JQ + \Delta, \quad (1)$$