

ПРИРОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ Eu
И Yb В КРИСТАЛЛАХ ТИПА ФЛЮОРИТА

Е. Г. Реут

Исследована широкополосная люминесценция ионов Yb^{2+} в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x=0-1$) и Eu^{2+} в кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($x=0-1$). Большой сдвиг обеих полос люминесценции относительно полос возбуждения, резкая зависимость максимума интенсивности люминесценции от состава кристалла в совокупности с результатами температурного тушения других двухвалентных РЗ ионов и окислительно-восстановительными свойствами основ позволили отнести наблюдаемое свечение к люминесценции из состояния переноса заряда.

Происхождение широкополосной люминесценции ионов Eu^{2+} в BaF_2 и Yb^{2+} в CaF_2 , существенно отличающейся по своим характеристикам от обычной люминесценции редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах, обсуждалось в ряде работ [1-3]. В большинстве из них попытки найти объяснение наблюдаемому свечению сводились к анализу схемы уровней иона-активатора, возмущенных в большей или меньшей степени кристаллическим полем. Сущность подхода, определившего направление данного исследования, заключается в том, что факт появления широкополосного свечения может рассматриваться не как удивительное и исключительное, а как закономерное явление, если принять во внимание окислительно-восстановительные свойства основ и их влияние на спектроскопические характеристики других двухвалентных ионов, не обнаруживающих подобных «аномалий».

Температурное тушение люминесценции
двухвалентных редкоземельных ионов
в кристаллах типа флюорита

В самых первых работах по фторидам, активированным РЗ ионами [4, 5], было отмечено, что двухвалентные ионы в значительно большей степени подтверждены температурному тушению, чем трехвалентные. Это обстоятельство в наших работах [7, 8] предположительно связывалось со взаимодействием с состоянием переноса заряда. Несколько отрывочные литературные данные по тушению [4-6], которые послужили основой для подобного заключения, были дополнены в настоящей работе. Была исследована люминесценция ионов Eu^{2+} ($\nu \approx 24\,000\text{ см}^{-1}$), Sm^{2+} ($\nu \approx 14\,000\text{ см}^{-1}$) и Tm^{2+} ($\nu \approx 10\,000\text{ см}^{-1}$).

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности¹ люминесценции от температуры для ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} .² Используя данные рис. 1 и зная

¹ Интенсивность люминесценции описывается формулой $I = NA/(A+W)$ A — вероятность излучательного распада, W — вероятность тушения, N — плотность возбуждения.

² Данные для Sm^{2+} в BaF_2 взяты из работы [9], в которой тушение для линии 695 нм объяснялось температурным заселением уровней fd -конфигурации с большей вероятностью излучательного распада. Однако анализ результатов этой работы показал, что тушение описывается формулой $W = 5 \cdot 10^8 e^{-735/0.685T}$. Величина $5 \cdot 10^8$

вероятности излучательного распада, можно определить эффективность тушения в разных основах. Для иона Eu^{2+} вероятности излучательного распада, определенные по длительности люминесценции при $T=77\text{ K}$, когда тушение отсутствует, оказались примерно одинаковыми: $\text{CaF}_2 \sim 8 \cdot 10^5\text{ c}^{-1}$, $\text{SrF}_2 \sim 9 \cdot 10^5\text{ c}^{-1}$. Для иона Sm^{2+} были использованы значения вероятностей излучательного распада для CaF_2 и ее зависимость от температуры для SrF_2 , измеренные в работе [9]. В результате получено, что вероятность тушения при одинаковой температуре для ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} возрастает в направлении $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$.

Ион Tu^{2+} во всех основах легко переходит в трехвалентное состояние под действием света и при нагревании, что осложняет наблюдение тушения.

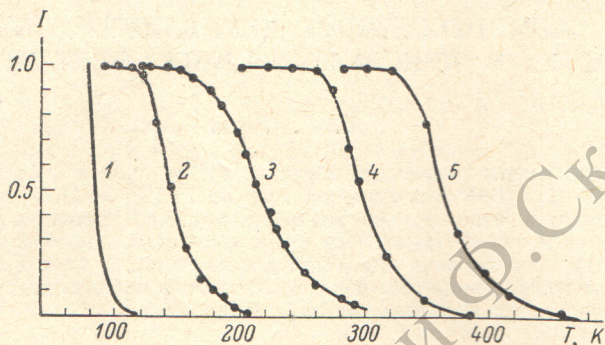


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции от температуры.

1 — $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ [9], 2 — $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$, 3 — $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$, 4 — $\text{SrF}_2\text{-Eu}^{2+}$, 5 — $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$.

Тем не менее было установлено, что люминесценция Tu^{2+} в CaF_2 наблюдается при $T=293\text{ K}$, в SrF_2 при этой температуре уже сильно тушена, в кристалле BaF_2 не была обнаружена даже при $T=4.2\text{ K}$, несмотря на то что полосы поглощения, характерные для этого иона, во всех основах имели примерно одинаковую интенсивность.

Таким образом, во всех случаях наблюдаются большие вероятности тушения W (при $T=293\text{ K}$ для иона Eu^{2+} в SrF_2 $W \sim 2 \cdot 10^6$, для Sm^{2+} в SrF_2 $W \sim 3 \cdot 10^8$) люминесценции с изолированных уровней, что полностью исключает многофононные процессы. Люминесценция иона Sm^{2+} тушится при более низких температурах, что означает, что уровень, ответственный за тушение для иона Sm^{2+} , расположен значительно ниже, чем для иона Eu^{2+} . Известно также, что стабильность РЗ ионов в двухвалентном состоянии убывает по ряду фторидов в направлении $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$ [10], а для одной основы — в направлении $\text{Eu} - \text{Sm} - \text{Tu}$ [11]. Следовательно, предложенный в [6-8] механизм тушения, предполагающий участие состояний переноса заряда, подкреплён всей совокупностью экспериментальных данных.

Люминесценция смешанных кристаллов типа флюорита активированных двухвалентными ионами европия и иттербия

В рассмотренных случаях температурного тушения возбужденная система, попавшая в состояние переноса заряда, распадается безызлучательно. В принципе это состояние может оказаться излучательным. Люминесценция из состояния переноса заряда известна для молекулярных систем, в которых под действием света меняется распределение заряда [12, 13].

значительно превосходит вероятность излучательного распада fd -конфигурации ($\sim 2-4 \cdot 10^6$ в CaF_2 и SrF_2). Поэтому приведенная зависимость соответствует общему тушению люминесценции Sm^{2+} в BaF_2 .

Двухвалентные ионы Eu и Yb представляются благоприятными для проявления подобной люминесценции, так как у них отсутствуют низко расположенные термы, которые в схеме смещенных потенциальных кривых облегчают безызлучательный распад.

Методическая основа настоящей работы состояла в исследовании рядов смешанных кристаллов, в крайних точках которых характеристики активаторной люминесценции существенно различны либо по интенсивности, либо по виду спектра.

И т е р б и й. В литературе [1, 4] была описана широкополосная бесструктурная люминесценция, которая наблюдается в кристалле $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ при возбуждении в полосе поглощения $\lambda \approx 365$ нм. В кристаллах SrF_2 и BaF_2 люминесценция не была обнаружена, несмотря на большое сходство спектров поглощения всех трех основ. Нами были исследованы спектры и длительности люминесценции кристаллов смешанного состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2\text{-0.1\% Yb}$ ($x=0\div 1$). Исследуя этот ряд, удалось установить,

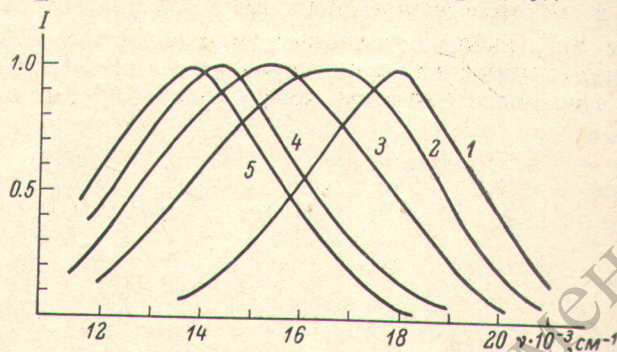


Рис. 2. Распределение интенсивности в спектрах люминесценции кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2\text{-Yb}^{2+}$.

1 — $x=0$, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.5, 5 — 1; $T=77$ К.

что при увеличении содержания Sr максимум полосы люминесценции резко смещается в длинноволновую сторону, хотя спектры возбуждения, совпадающие со спектрами поглощения, смещаются сравнительно незначительно в противоположном направлении ($x=0 \nu_{\text{max}}=27450 \text{ см}^{-1}$; $x=0.5 \nu_{\text{max}}=27850 \text{ см}^{-1}$; $x=1 \nu_{\text{max}}=27950 \text{ см}^{-1}$). Распределение интенсивности в спектрах излучения при $T=77$ К приведено на рис. 2. Как можно видеть из этого рисунка, непрерывный переход от CaF_2 к SrF_2 дает основание утверждать, что свечение Yb^{2+} в SrF_2 не отсутствует, как считалось ранее, а лишь смещено на $\sim 4300 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую часть спектра относительно свечения Yb^{2+} в CaF_2 . В таблице приведены результаты измерения длительности люминесценции. По данным работы [4], тушение люминесценции Yb^{2+} в CaF_2 начинается при температурах выше 100 К. Поэтому увеличение τ при $T=4.2$ К, по-видимому, означает, что люминесценция Yb^{2+} соответствует переходам с двух близко расположенных уровней, причем для нижнего вероятность излучательного распада значительно меньше, чем для верхнего. Приближенные оценки относительного квантового выхода люминесценции показали, что при $T=77$ К в SrF_2 квантовый выход в $10\div 20$ раз меньше, чем в CaF_2 .³ Таким образом, более короткое τ в SrF_2 при $T=77$ К обусловлено в основном тушением

³ Сравнительно низкий квантовый выход люминесценции Yb^{2+} в SrF_2 , менее эффективная накачка из-за смещения полосы поглощения в коротковолновую сторону и сильное длинноволновое смещение полосы люминесценции были причинами, по которым люминесценция в этом кристалле не была обнаружена в первых экспериментах. В настоящей работе не делается определенных выводов относительно люминесценции Yb^{2+} в кристалле BaF_2 , хотя попытки его обнаружения нами предпринимались. Предполагаемое свечение ($T=4.2$ К) приходилось искать на фоне длинноволнового края полосы люминесценции иона Eu^{2+} , присутствие которого даже в незначительных количествах оказывается серьезной помехой. Можно лишь утверждать, что в BaF_2 свечение Yb^{2+} слабее, чем в SrF_2 .

Длительность люминесценции кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 \cdot 0.1\% \text{ Yb}^{2+}$ (с)

T, К	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
4.2	$6 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$
77	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$

люминесценции и частично сокращением радиационного времени жизни, заметным и при гелиевой температуре. Во всех образцах температурное тушение люминесценции сопровождается смещением максимума интенсивности в длинноволновую область. Например, в CaF_2 при $T=77$ К максимум свечения наблюдается около $\nu \approx 18\,000 \text{ см}^{-1}$, при $T=140$ К — около $\nu \approx 17\,200 \text{ см}^{-1}$, при $T=170$ К — около $\nu \approx 16\,700 \text{ см}^{-1}$.

Е в р о п и й. Люминесценция иона Eu^{2+} описана во всех трех основах. В CaF_2 и SrF_2 наблюдается свечение в области $\lambda=4000 \div 4300 \text{ \AA}$, которое интерпретируется как переход из состояний смешанной конфигурации $4f^65d$ в основное состояние конфигурации $4f^7$ [1]. При $T=4.2$ К

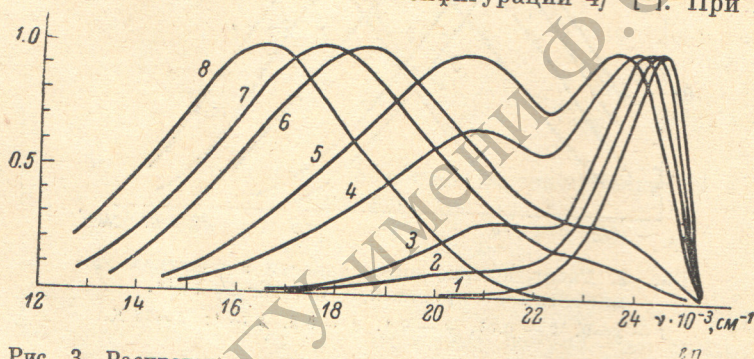


Рис. 3. Распределение интенсивности в спектрах люминесценции кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$.
1 — $x=0$, 2 — 0.04, 3 — 0.08, 4 — 0.1, 5 — 0.2, 6 — 0.3, 7 — 0.4, 8 — 0.8.
 $T=77$ К.

наблюдается отчетливая структура спектра люминесценции: чисто электронная линия и колебательные повторения, состоящие из сплошного фона и отдельных пиков. В отличие от этого в BaF_2 при низких температурах наблюдается широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом $\lambda \approx 6300 \text{ \AA}$. В данной работе были исследованы смешанные кристаллы: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 \cdot 0.1\% \text{ Eu}^{2+}$ ($x=0 \div 1$). На рис. 3 представлены спектры люминесценции этих кристаллов при $T=77$ К. Нетрудно видеть, что с ростом x интенсивность люминесценции из $4f^65d$ -конфигурации падает, интенсивность широкополосного свечения растет и его максимум сильно смещается в длинноволновую сторону. В то же время спектр поглощения Eu^{2+} в BaF_2 смещен в коротковолновую область относительно спектра поглощения Eu^{2+} в SrF_2 [1]. Люминесценция из состояния $4f^65d$ в кристалле с $x=0.04$ начинает тушиться при более низких температурах, чем в SrF_2 , причем зависимость оказывается менее крутой, что соответствует уменьшению высоты барьера. Температура тушения широкополосного свечения понижается при увеличении x . В BaF_2 при комнатной температуре люминесценция потушена в ~ 300 раз по сравнению с $T=77$ К, в кристалле с $x=0.4$ — в ~ 60 раз, при $x=0.2$ — в ~ 10 раз.

Обсуждение результатов

Сопоставление изложенных результатов показывает, что в обоих случаях мы имеем дело с люминесценцией из состояния, которое расположено ниже соответствующего длинноволновому поглощению и значи-

тельно более чувствительно к изменениям состава кристаллов и температуры. Полоса этой люминесценции резко смещается в длинноволновую область при переходе $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2$ и во всех основах для иона Eu^{2+} расположена при больших энергиях, чем для иона Yb^{2+} . Это никак не скоррелировано с положением полос поглощения (возбуждения), но может быть легко объяснено, если учесть окислительно-восстановительные свойства рассматриваемых основ и сродство к электрону для ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} . Полосы люминесценции имеют большую ширину и бесструктурны, что указывает на значительную величину электронно-колебательного взаимодействия (большой сдвиг потенциальных кривых основного и возбужденного состояний). Совокупность характеристик рассматриваемого свечения делает естественным предположение о том, что наблюдаемое свечение соответствует переходу из состояния переноса заряда в состояние конфигурации $4f^k$.

Остается неясным вопрос о механизме передачи возбуждения из состояний иона-активатора в состояние переноса заряда. Наиболее удобным объектом для решения этого вопроса, по-видимому, может оказаться ион Eu^{2+} , для которого в смешанных кристаллах наблюдаются обе люминесценции.

В заключение следует отметить, что аналогичная люминесценция, возможно, имеет место в кристалле BaF_2 , активированном ионами Tm^{2+} ($\lambda > 1$ мкм) и Sm^{2+} ($\lambda > 0.8$ мкм). С состоянием переноса заряда, вероятно, связано также широкополосное свечение некоторых основ, активированных церием [14–16].

Автор благодарен П. П. Феофилову за обсуждение данной работы в процессе ее выполнения, В. Н. Баклановой и Т. Архиповой за выращивание монокристаллов.

Литература

- [1] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 13, 235, 1962.
- [2] G. Blasse. Phys. Stat. Sol., (b), 55, 2, К 131, 1973.
- [3] Х. Витцке, Д. С. Мак-Клюр, Б. Митчелл. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 705, 1973.
- [4] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 1, 992, 1956.
- [5] П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 435, 1965.
- [6] Э. Г. Черневская. Автореф. канд. дисс., Л., 1965.
- [7] Е. Г. Реут. Автореф. канд. дисс., Л., 1973.
- [8] Е. Г. Реут, А. И. Рыскин. Опт. и спектр., 35, 862, 1973.
- [9] П. П. Феофилов, М. Н. Толстой. Опт. и спектр., 13, 294, 1962.
- [10] В. А. Архангельская, М. Н. Киселева, В. М. Шрайбер. ФТТ, 11, 869, 1969.
- [11] В. А. Архангельская, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 20, 169, 1966.
- [12] Г. В. Вселюбская, Б. В. Ужинов, М. Г. Кузьмин. Ж. прикл. спектр., 17, 901, 1972.
- [13] N. Nakashima, N. Mataga, F. Ushio, S. Yamataka. Z. Phys. Chem., 79, 150, 1972.
- [14] T. Y. Tien, E. F. Gibbons, R. G. Delosh, P. J. Zaccanidis, D. E. Smith, H. L. Stadler. J. Electrochem. Soc., 120, 278, 1973.
- [15] T. E. Peters. J. Electrochem. Soc., 119, 1720, 1972.
- [16] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, А. К. Трофимов, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 29, 1106, 1970.

Поступило в Редакцию 24 октября 1974 г.