

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
МЕЖКОНФИГУРАЦИОННОГО СВЕЧЕНИЯ ИОНА  $\text{Sm}^{2+}$   
В КРИСТАЛЛАХ  $\text{SrF}_2$ 

В. Н. Бакланова, В. А. Бонч-Бруевич и В. В. Овсянкин

Измерено время затухания и получен полный спектр межконфигурационной люминесценции в кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ . Предложена модельная трехуровневая схема, в рамках которой описываются результаты спектральных кинетических и температурных измерений свечения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ . Показано, что кристаллы  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  могут быть использованы для скоростного детектирования ИК излучения.

Спектральные и кинетические характеристики люминесценции двухвалентных редкоземельных ионов ( $\text{P}3^{2+}$ ) в кристаллах типа флюорита решающим образом зависят от относительного положения  $4f^k$ - и  $4f^{k-1}d$ -возбужденных термов [1]. Если нижайшим возбужденным состоянием является состояние  $4f^{k-1}d$ , то люминесценция характеризуется широким спектром и малой длительностью, порядка  $10^{-6} \div 10^{-7}$  с (кристаллы  $\text{MeF}_2\text{-Eu}^{2+}$  [2, 3] и  $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$  [2, 4] 5-7]). Как правило, однако, в кристаллах  $\text{MeF}_2\text{-P}3^{2+}$  реализуется противоположный случай и энергия возбуждения, поглощенная при переходе  $4f^k \rightarrow 4f^{k-1}5d$ , безызлучательно передается (термализуется) на один из термов  $4f^k$ , излучение из которого характеризуется линейчатым спектром и большой длительностью ( $\sim 10^{-2}$  с) [1]. Исключительный случай реализуется в кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ , где, несмотря на то что нижайший уровень  $4f5d$  конфигурации расположен всего на  $440 \text{ см}^{-1}$  выше уровня  ${}^5D_0$  конфигурации  $4f^6$ , удается наблюдать при низких температурах не только  $f-f$ -свечение, но и нетермализованную люминесценцию из смешанной конфигурации.

Ниже мы приведем результаты спектральных, кинетических и температурных исследований свечения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ , позволившие нам нарисовать простую количественную картину процессов преобразования энергии возбуждения в этой системе. Кроме того, мы покажем, что кристаллы  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  представляют практический интерес в плане реализации на их основе скоростного детектора ИК излучения.

В работе исследовались монокристаллы  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ , полученные путем аддитивного восстановления кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-0.1 ат. \% Sm}^{3+}$ , выращенных по методу Стокбаргера. Для регистрации спектров свечения мы применяли монохроматор МДР-1. Стационарное возбуждение свечения осуществлялось светом лампы ДКСШ-120 за светофильтром СЗС-22. При регистрации спектров возбуждения источником монохроматического излучения служило излучение лампы ДКСР-150а, пропущенное через монохроматор ДФС-12. Для регистрации люминесценции использовались ФЭУ-79 и стандартная техника синхронного детектирования. При исследовании разрешенных во времени спектров свечения в качестве источника возбуждения мы применяли импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ( $\lambda = 337.1 \text{ нм}$ ,  $\Delta t = 10 \text{ нс}$ ); регистрация осуществлялась с помощью ФЭУ-84 и стробоскопического осциллографа С7-8. Измерения времен релаксации люминесценции в диапазоне  $10^{-2} \div 10^{-5}$  с производилось с помощью моду-

лированной электрическими П-импульсами лампы ДКСШ-120 [8] и метода тауметра [9]; в наносекундном временном диапазоне — с помощью ЛГИ-21 и метода стробоскопического тауметра [10]. Во всех температурных измерениях использовались криостат «Утрекс» и стандартная схема стабилизации и регулирования температуры в диапазоне 4.2 ÷ 300 К.

Спектр стационарной люминесценции  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  при 5 К (рис. 1) может быть, исходя из кинетических измерений, разбит на две части: длинноволновую ( $\lambda \geq 684$  нм), релаксирующую со скоростью  $W_{fd} = 72 \text{ с}^{-1}$ , в которой

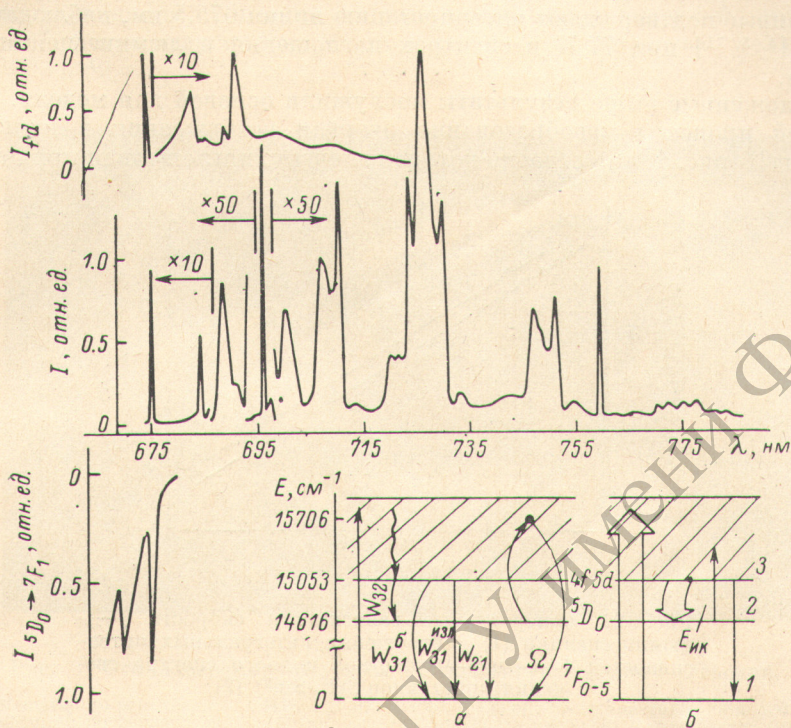


Рис. 1. Спектры и упрощенная схема уровней кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ .

Спектр стационарного свечения ( $I(\lambda)$ , б К), спектр межконфигурационного свечения ( $I_{fd}(\lambda)$ , 5К), спектр возбуждения  $f-f$ -люминесценции ( $I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}(\lambda)$ , 5К).

сосредоточена практически вся излучаемая кристаллом энергия, и быстро-релаксирующую ( $W_{fd} = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ) коротковолновую, представленную в стационарном спектре единственной линией с  $\lambda = 675.1$  нм. Для выделения полного спектра быстро-релаксирующей компоненты свечения мы воспользовались временной селекцией, регистрируя сигнал люминесценции на фронте короткого ( $\Delta t = 10$  нс) импульса возбуждения. В результате был получен спектр, вид которого типичен для электронно-колебательных  $f-d$ -переходов (рис. 1, сравни со спектром  $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$  [4, 5]), причем в проявляющейся в стационарном спектре чистоэлектронной линии 675.1 нм сосредоточено 30% интегральной интенсивности быстро-релаксирующего свечения. В этих же экспериментах был получен существенный для дальнейшего результат: отношение интегральных интенсивностей быстро-релаксирующей и медленно-релаксирующей компонент свечения при температуре 5 К  $I_{fd}/I_{ff} = 2.4 \cdot 10^{-3}$ .

В то время как природа и энергетика состояния, ответственного за медленно-релаксирующую компоненту свечения, ясна ( $5D_0$ -уровень конфигурации  $4f^6$ , 14 616  $\text{см}^{-1}$ ) [4-7], местоположение и природа состояния, ответственного за быстро-релаксирующую компоненту, неочевидны. Исходя из предположения о том, что за нее ответствен двухвалентный самарий, мы исследовали спектр возбуждения  $5D_0 \rightarrow 7F_{0-6}$ -люминесценции

при различных температурах. Оказалось, что повышение температуры приводит к появлению в спектре поглощения иона  $\text{Sm}^{2+}$  линии 675.1 нм, резонансной чистоэлектронному переходу в спектре быстрорелаксирующей компоненты свечения (рис. 1). Коэффициент поглощения в этой линии описывается простой зависимостью от температуры  $\chi = \chi_0 e^{-\Delta U/kT}$  с энергией активации  $\Delta U = 260 \text{ см}^{-1}$ , равной энергетическому зазору между состояниями  ${}^7F_0$  и  ${}^7F_1$  основного мультиплета и соответствует силе осциллятора  $f = 6 \cdot 10^{-5}$ , типичной для переходов в смешанную  $4f^5d$ -конфигурацию [5]. Эти данные подтверждают интерпретацию линии 675.5 нм, наблюдавшейся ранее [4, 5, 11] при 77 К в спектрах поглощения и люминесценции кристалла.

Изложенные выше результаты послужили основой для модели, описывающей процессы преобразования энергии возбуждения в кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  (рис. 1, а), согласно которой энергия, поглощенная при переходе

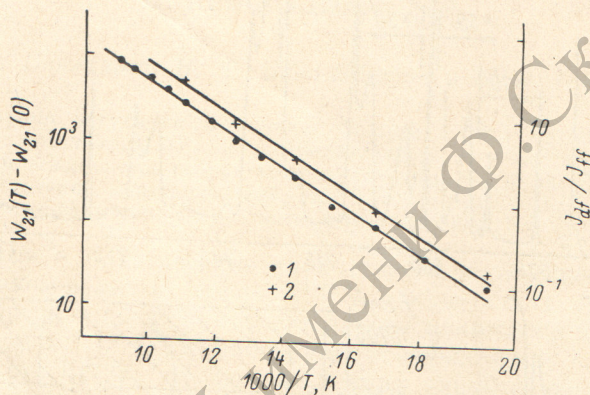


Рис. 2. Температурные зависимости скорости  $f$ -люминесценции (1) и отношения интегральных интенсивностей  $f-d$  и  $f-f$  участков полного спектра свечения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  (2).

${}^7F_0 - 4f^55d, 4f^56s$  частично диссипирует в решетку, приводя к заселению нижайшего состояния  $4f^55d$ -конфигурации, из которого с квантовой эффективностью  $\gamma_{31}^{\text{KB}} = 2.4 \cdot 10^{-3}$  возбужденный ион либо переходит в основное состояние, излучая квант межконфигурационного свечения, либо со скоростью  $W_{32} = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  (доминирующий процесс) безызлучательно переходит в состояние  ${}^5D_0$  — начальное состояние в процессе внутрiconфигурационной  $f-f$ -люминесценции. В соответствии с этой моделью излучательная скорость межконфигурационного свечения должна быть равна  $W_{31}^{\text{изл.}} = \gamma_{31}^{\text{KB}} \cdot W_{32} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Предложенную выше модель можно проверить в двух независимых температурных экспериментах. Действительно, в соответствии с моделью рис. 1, а, температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей  $f-d$  и  $f-f$ -люминесценции должна иметь вид  $I_{fd}/I_{ff} = (W_{31}^{\text{изл.}}/W_{21}) e^{-\Delta U/kT}$ , а зависимость скорости затухания  $f-f$ -люминесценции описывается выражением  $W_{21}(T) = W_{21}(0) + (W_{31}^{\text{изл.}} + W_{31}^6) e^{-\Delta U/kT}$ . Здесь  $\Delta U$  — энергетический зазор между состоянием  ${}^5D_0$  и нижайшим термом конфигурации  $4f^55d$ ; смысл скоростей  $W_{ik}$  ясен из рис. 1, а. Результаты экспериментального исследования  $I_{df}/I_{ff}(T)$  и  $W_{21}(T)$  представлены на рис. 2. Видно, что экспериментальные результаты хорошо описываются в диапазоне температур  $5 \div 90 \text{ К}$  приведенными выше соотношениями со значениями параметров  $\Delta U = 440 \text{ см}^{-1}$ ,  $W_{31}^{\text{изл.}} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  и  $(W_{31}^{\text{изл.}} + W_{31}^6) = 1.6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

Совпадение а) энергии активации  $\Delta U = 440 \text{ см}^{-1}$  со спектроскопически определенной величиной энергетического зазора между состоянием  ${}^5D_0$  и нижайшим уровнем  $4f^55d$ -конфигурации ( $437 \text{ см}^{-1}$ ) и б) значения  $W_{31}^{\text{изл.}} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ , полученного из температурных измерений со значе-

нием для той же величины, полученным ранее из соотношения  $W_{31}^{\text{изл.}} = \gamma_{31}^{\text{кр.}} = W_{32} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  позволяет утверждать, что в диапазоне  $5 \div 90 \text{ К}$  трехуровневая модель рис. 1, а с параметрами  $W_{31}^{\text{изл.}} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $W_{31}^{\text{б.}} = 4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $W_{32} = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  и  $W_{21} = 72 \text{ с}^{-1}$  адекватно описывает спектрально-кинетические закономерности свечения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ .

Для описания падения квантового выхода интегрального свечения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  при температурах выше  $90 \text{ К}$  необходимо ввести еще один канал безызлучательной релаксации в основное состояние, характеризующийся, согласно нашим измерениям, энергией активации  $1090 \text{ см}^{-1}$  (отсчитываемой от состояния  ${}^5D_0$ ) и скоростью релаксации  $\Omega = 4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

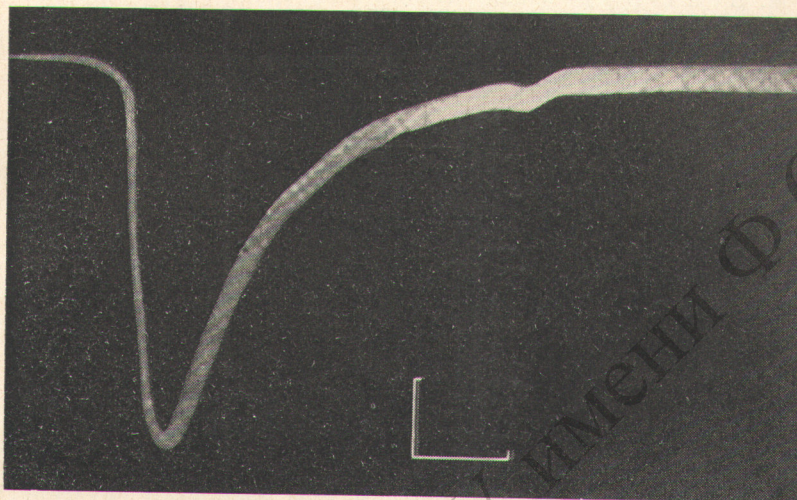


Рис. 3. Оциллограмма импульса межконфигурационного свечения.

Масштаб по вертикали — 1 Квт ИК излучения (падающего на кристалл) на деление, масштаб по горизонтали — 100 нс/дел. (длительность импульса соответствует переходной характеристике приемного тракта).

В заключение остановимся кратко на одной интересной, на наш взгляд, возможности использования кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  для практически безынерционного ( $\Delta f = 350 \text{ МГц}$ ) детектирования длинноволнового ИК излучения. Принцип действия предлагаемого детектора следующий (рис. 1, б). Накачка, действующая в области широких и интенсивных полос поглощения, соответствующих переходам из основного состояния в состояния смешанных конфигураций, переводит значительную часть ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в метастабильное состояние  ${}^5D_0$ , из которого становится возможным поглощение ИК излучения в область  $4f^55d$ ,  $4f^56s$  состояний, каждый акт которого сопровождается с квантовой эффективностью  $2.4 \cdot 10^{-3}$  появлением кванта быстрорелаксирующего межконфигурационного свечения. В проведенном нами модельном эксперименте мы детектировали излучение импульсного ( $\Delta t = 30 \text{ нс}$ ) ИК ( $0.96 \text{ мкм}$ ) лазера на красителе [12], которое падало на кристалл  $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$  спустя  $10^{-3} \text{ с}$  после накачки кристалла П-импульсом лампы ДКСШ-200 ( $\Delta t = 10^{-2} \text{ с}$ ,  $E = 40 \text{ Вт/см}^2$ ) [8]. Межконфигурационное свечение в области  $675.1 \text{ нм}$  выделялось интерференционным светофильтром и монохроматором МДР-2, регистрировалось ФЭУ-84 ( $R_H = 1 \text{ кОм}$ ) и осциллографом С8-2. На рис. 3 приведена оциллограмма импульса межконфигурационного свечения, зарегистрированная в описанном выше эксперименте. Анализ шумов, расчет пороговой чувствительности и детальный вид кривой спектральной чувствительности конвертора мы приведем в отдельном сообщении.

Авторы благодарны П. П. Феофилову за постоянный и стимулирующий интерес к работе.

## Литература

- [1] P. P. Feofilov. Acta Phys. Pol., 26, 331, 1964.
- [2] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 1, 992, 1956.
- [3] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 13, 235, 1962.
- [4] П. П. Феофилов, А. А. Каплянский. Опт. и спектр., 12, 493, 1962.
- [5] D. L. Wood, W. Kaiser. Phys. Rev., 126, 2079, 1962.
- [6] P. P. Sorokin, M. Y. Stevenson, Y. R. Lankard, G. D. Pettit. Phys. Rev., 127, 503, 1962.
- [7] Y. D. Ahe, P. P. Sorokin. Phys. Rev., 130, 945, 1963.
- [8] И. Я. Герловин, Н. А. Толстой. Опт. и спектр., 34, 128, 1973.
- [9] Н. А. Толстой, П. П. Феофилов. Усп. физ. наук, 16, 44, 1950.
- [10] В. А. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой. ЖТФ, 44, 457, 1974.
- [11] А. А. Каплянский, А. К. Пржевусский. Опт. и спектр., 20, 1045, 1966.
- [12] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, И. О. Старобогатов. Квант. электрон., 1, 2481, 1974.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1975 г.