

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ШИРОКОПОЛОСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Eu И Yb В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Е. Г. Рейт

Исследованы спектрально-кинетические и поляризационные характеристики широкополосной люминесценции ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} в чистых и смешанных кристаллах со структурой флюорита в интервале температур 4—150 К. В ряде случаев обнаружено, что наиболее характерные изменения спектров люминесценции и поляризации происходят в смешанных кристаллах при очень незначительных отклонениях состава от чистого кристалла. Обсуждаются процессы с переносом заряда и эффект Яна—Теллера в люминесцирующем состоянии как возможные причины необычных свойств рассматриваемых систем.

Двухвалентные ионы Eu и Yb в некоторых кристаллах со структурой флюорита обнаруживают необычную для редкоземельных (РЗ) ионов широкополосную люминесценцию с аномально большим стоксовым сдвигом [1]. Имеется ряд работ, в которых исследуются спектрально-кинетические, поляризационные [2], пьезо-спектроскопические [3], магнито-оптические [4] характеристики иона Yb^{2+} в кристалле CaF_2 . В работе [5] закономерности в изменении спектров в смешанных кристаллах, общие для ионов Yb и Eu , сопоставляются с окислительно-восстановительными свойствами оснований. Ниже будут изложены экспериментальные результаты по люминесценции ионов Yb и Eu в чистых и смешанных кристаллах со структурой флюорита.

И т е р б и й. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции иона Yb^{2+} в CaF_2 известны. Предполагается, что люминесцируют два близких ($\Delta \approx 30 \text{ см}^{-1}$) состояния. Нижнее состояние невырождено и имеет вероятность излучательного распада $7.5 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$, верхнее имеет двукратное вырождение и вероятность излучательного распада $2.5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Эта особенность энергетической структуры приводит к изменению кинетики без изменения выхода при низких температурах и смещению полосы люминесценции на $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ в область меньших энергий при переходе к гелиевой температуре. При низких температурах обнаружена анизотропия спектров люминесценции [2].

Исследование кристалла $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$, выполненное в данной работе, показало, что полоса люминесценции при $T=4.2$ и 77 К имеет максимумы около $\nu=12\,670$ и $13\,700 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Ход интенсивности и длительности люминесценции показан на рис. 1. Из приведенных результатов следует, что при $T=4.2$ К вероятность тушения люминесценции¹ превосходит вероятность излучательного распада с нижнего уровня. Повышение температуры приводит к заселению верхнего уровня с большей ве-

¹ При исследовании температурной зависимости интенсивности свечения учтено изменение спектрального состава. Зависимость одинакова при возбуждении в разных полосах поглощения иона Yb^{2+} .

роятностью излучательного распада и возрастанию выхода люминесценции. Вероятность излучательного распада может быть определена из отношения интенсивности к длительности люминесценции с учетом того факта, что длительность люминесценции Yb^{2+} при $T=77\text{ K}$ в кристалле SrF_2 в ~ 15 раз меньше, чем в CaF_2 . По температурной зависимости суммарной вероятности излучательного распада можно определить расстояние между люминесцирующими состояниями $\Delta=27\text{ см}^{-1}$ и вероятность излучательного распада с каждого уровня в отдельности: $A_1=5.8 \cdot 10^4$ и $A_2=7.9 \cdot 10^3\text{ с}^{-1}$.² Для обоих кристаллов смещение полосы люминесценции при переходе к гелиевой температуре значительно превосходит разность в энергии люминесцирующих уровней. Это, вероятнее всего, означает,

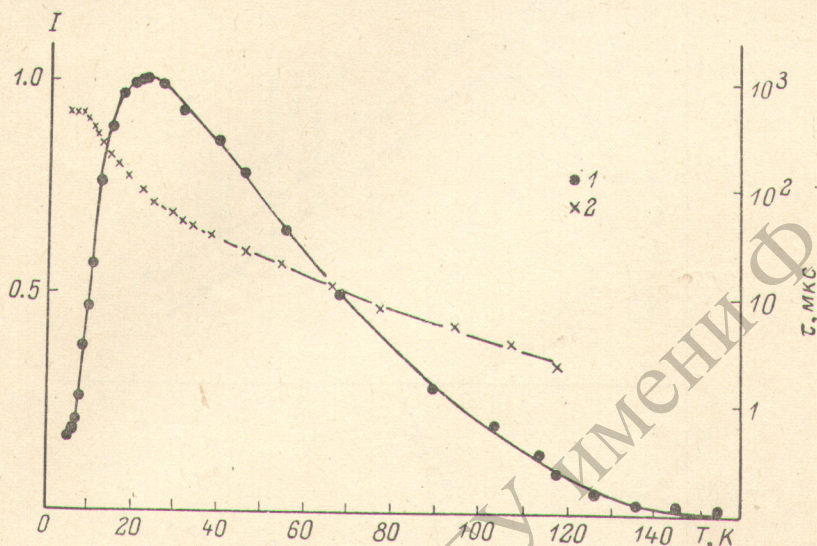


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности (1) и длительности (2) люминесценции для кристалла $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$.

что адиабатические потенциалы этих состояний имеют минимумы при различных значениях ядерных координат.

Были проведены исследования степени поляризации при возбуждении поляризованным светом. Для всех кристаллов, исследованных в данной работе, поляризационные измерения проводились в одинаковых условиях. Пластика кристалла (толщиной от 1 до 3 мм), вырезанная перпендикулярно оси C_4 , помещалась в гелиевый криостат перпендикулярно оптической оси схемы. С помощью поляроида, расположенного за выходной щелью монохроматора, выделяющего нужную длину волны возбуждающего света, можно было менять положение вектора E возбуждающего света в плоскости пластинки (азимутальная зависимость). За кристаллом помещался вращающийся поляризатор и фотоумножитель. Регистрировались переменный ($P_{\parallel}-P_{\perp}$) и постоянный ($P_{\parallel}+P_{\perp}$) сигналы. Для спектрального разделения света люминесценции использовались фильтры.

На рис. 2 приведена температурная зависимость степени поляризации кристалла $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$ при возбуждении светом в длинноволновой полосе поглощения с вектором E параллельным оси C_4 . Азимутальная зависимость соответствовала ориентации излучателей по оси C_4 . Ориентация не меняется с температурой.

Была исследована также степень поляризации люминесценции кристалла $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_2\text{-Yb}^{2+}$ (рис. 2). Для коротковолнового участка полосы

² Вероятности излучательного распада вычислены с учетом вырождения люминесцирующих состояний и в предположении, что квантовый выход люминесценции $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ при $T=77\text{ K}$ равен единице. Для $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ в настоящей работе получены следующие величины: $\Delta=33\text{ см}^{-1}$ $A_1=1.7 \cdot 10^2$ и $A_2=4.3 \cdot 10^3\text{ с}^{-1}$.

люминесценции получена такая же зависимость, как и для кристалла $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$. Поляризация отрицательна и спадает в области 50–60 К. Зависимость, полученная для длинноволнового участка полосы люминесценции, за который ответственны центры, содержащие ион Sr в ближайшем окружении, почти совпадает с зависимостью для $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$, за исключением низкотемпературного участка, который может быть искажен вкладом люминесценции ионов Yb^{2+} , окруженных только ионами кальция.

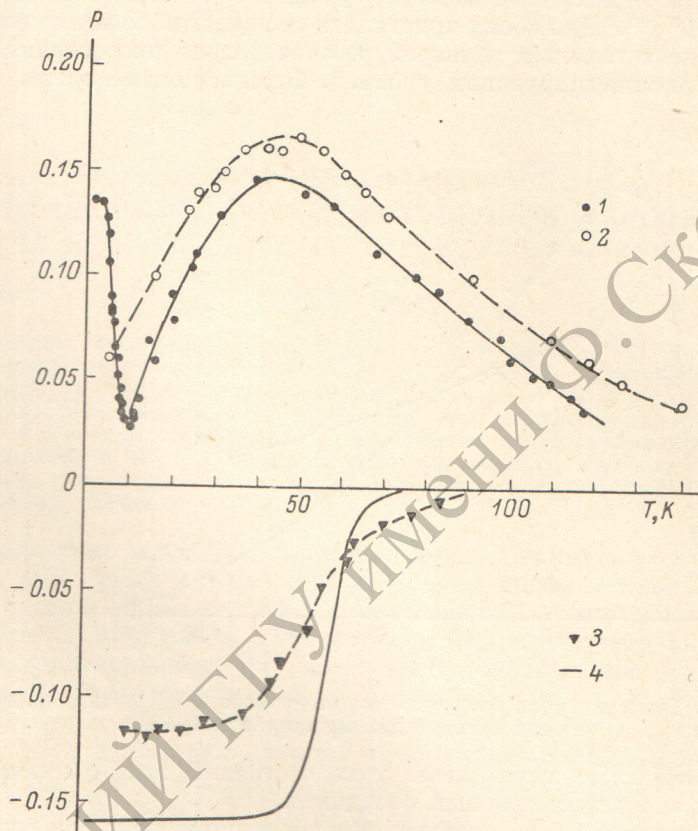


Рис. 2. Температурная зависимость степени поляризации люминесценции.

1 — $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$; 2 — $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_2 = \text{Yb}^{2+}$, $\lambda_{\text{люм}} \geq 7000 \text{ \AA}$; 3 — $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_2 = \text{Yb}^{2+}$, $\lambda_{\text{люм}} \approx 5500 \text{ \AA}$; 4 — $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ [2].

Таким образом, дальнейшее возрастание числа ионов Sr в ближайшем окружении иона Yb^{2+} уже не меняет поляризационные характеристики,³ хотя и приводит к понижению адиабатического потенциала, смещению полосы люминесценции в длинноволновую область, возрастанию тушения и сокращению длительности люминесценции.

Е в р о п и й. В работе [5] на системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2\text{-Eu}^{2+}$ наблюдался переход от структурированного спектра Eu^{2+} в SrF_2 (переход $4f^65d \rightarrow 4f^7$, $\lambda_{\text{макс.}} \sim 4200 \text{ \AA}$) к широкополосному свечению Eu^{2+} в BaF_2 ($\lambda_{\text{макс.}} \sim 6000 \text{ \AA}$). Исследование спектров возбуждения и кинетики смешанных кристаллов показало, что свечение неоднородно, характер его существенно зависит от структуры ближайшего окружения. Добавление BaF_2 к SrF_2 сразу ведет к появлению широкополосного свечения, которое до $x=0.1$

³ Положительная поляризация ($\sim 7.5\%$ при $T=44 \text{ K}$) наблюдается и на длинноволновом участке полосы люминесценции чистого $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$, но деполаризация начинается при одних и тех же температурах для всех $\lambda_{\text{люм}}$, независимо от знака поляризации и ее абсолютной величины.

растет по интенсивности с неизменным спектральным распределением, а затем начинает смещаться в длинноволновую область. Длительность люминесценции при $T=4.2$ К на длинноволновом участке ($\tau \approx 1$ мкс) заметно отличается от длительности люминесценции из $4f^65d$ -конфигурации ($\tau=0.6$ мкс) даже при самых малых x (≤ 0.01). Возрастание x до единицы (т. е. переход к кристаллу BaF_2) увеличивает τ лишь до 1.8 мкс. Спектры возбуждения для разных длин волн люминесценции одного кристалла обладают теми же характерными отличиями, что и спектры

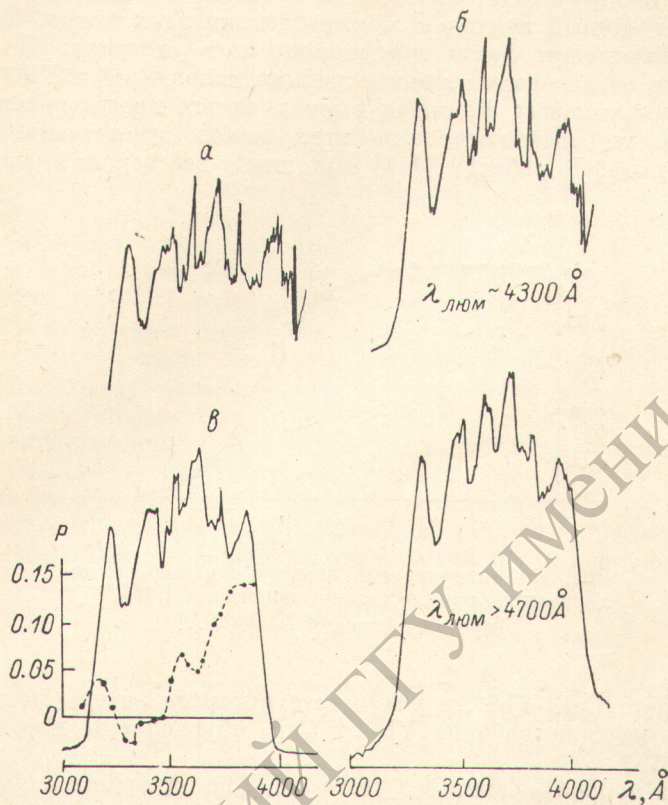


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Eu}^{2+}$ (а) $\text{Sr}_{0.997}\text{Ba}_{0.003}\text{F}_2\text{-Eu}^{2+}$ (б) и $\text{BaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ (в).

Записаны с одним источником без учета спектрального распределения числа фотонов. Поглощение в наиболее интенсивной коротковолновой полосе для всех образцов не превосходило 60%. Штриховой линией показана зависимость степени поляризации люминесценции $\text{BaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ от длины волны возбуждающего света. $T=4.2$ К.

возбуждения разных кристаллов в крайних точках ряда (рис. 3). Спектры возбуждения широкополосной люминесценции не меняются по положению до $x=0.1$ и лишь при $x > 0.1$ начинают смещаться в область больших энергий. Таким образом, появление иона бария в окрестности иона Eu^{2+} радикально меняет спектр люминесценции, кинетику и спектр возбуждения. В то же время возрастание концентрации Ва до 0.1 только увеличивает число центров с широкополосной люминесценцией, оставляя без изменения все характеристики этих центров. Следовательно, влияние иона Ва проявляется лишь в первой катионной сфере (12 позиций по C_2). Этот вывод подтверждается расчетом числа центров, возмущенных ионом Ва, и центров с однородным окружением в предположении статистического распределения бария по решетке. Получается хорошее согласие с экспериментом [5], если ближайшим окружением считать первую катионную сферу и значительное расхождение (более, чем в 10 раз для $x=0.3$), если включить вторую катионную сферу (6 позиций по C_4).

Для кристалла $\text{BaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ была исследована зависимость степени поляризации люминесценции при возбуждении поляризованным светом с вектором E , параллельным оси C_4 , от температуры (рис. 4) и от длины волны возбуждающего света (рис. 3). Азимутальная зависимость соответствовала ориентации излучателей по оси C_4 . В кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{Sr}_{0.985}\text{Ba}_{0.015}\text{F}_2\text{-Eu}^{2+}$ никаких поляризационных явлений обнаружено не было.

Обсуждение. Изложенные выше результаты по люминесценции ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} свидетельствуют о сходстве наблюдаемых явлений и оправдывают единый подход к люминесценции этих ионов. Имеется два варианта объяснения факта широкополосного свечения. В работе [5] на основании исследования люминесценции ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} в смешанных щелочноземельных фторидах высказывается предположение, что за широкополосную люминесценцию этих ионов ответственно состояние переноса заряда. В работах [2, 3] выполнено всестороннее исследование

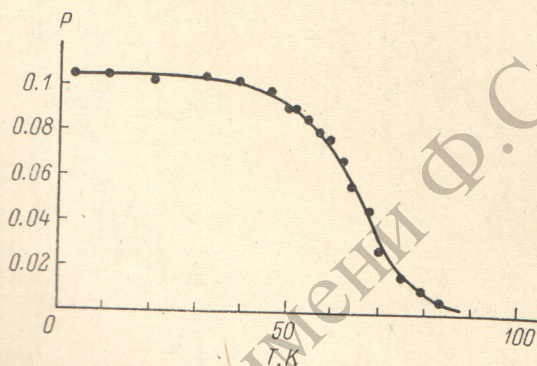


Рис. 4. Температурная зависимость степени поляризации люминесценции кристалла $\text{BaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ при возбуждении $\lambda=3700 \text{ \AA}$.

люминесценции $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$, в результате которого авторы делают вывод, что необычные свойства иона Yb^{2+} в CaF_2 обусловлены эффектом Яна—Теллера (ЭЯТ).

В рамках первой модели (без учета ЭЯТ) поляризация люминесценции возможна только при ассоциации РЗ иона с каким-либо дефектом кристалла. Скрытая анизотропия, которая обнаруживается в поляризационных измерениях при низких температурах, исчезает при повышении температуры, если время переориентации дефекта становится сравнимым с длительностью люминесценции. Однако экспериментальные значения для вероятностей переориентации V_k -центров в BaF_2 [6] ($\tau^{-1}=3.2 \times 10^{12} e^{-\Delta E/kT} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E=0.3 \text{ эВ}$; при $T=100 \text{ K}$ $\tau^{-1}=2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) и M -центров в CaF_2 [7] ($\tau^{-1}=5 \cdot 10^{13} e^{-\Delta E/kT} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E=0.98 \text{ эВ}$) оказываются слишком малыми даже для иона Yb^{2+} . Более сложные образования (H -центр), обеспечивающие анизотропию по C_4 , имеют, по-видимому, скорости еще меньше.

Низкотемпературная анизотропия в системах с ЭЯТ — явление достаточно распространенное. Однако модель ЭЯТ в $4f^k5d$ -конфигурациях ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} не в состоянии объяснить радикальные изменения, которые возникают в спектрах при незначительных примесях ионов Sr к CaF_2 и Ba к SrF_2 . Известно, что при сильном электронно-колебательном взаимодействии дефект по соседству с люминесцирующим центром может сохранить без изменения все проявления ЭЯТ (в том числе и ориентационные). Однако понижение симметрии до C_2 (симметрия с одним замещенным катионом), которая снимает всякое вырождение, не может резко изменить или тем более стимулировать возникновение ЭЯТ, если этот эффект не наблюдался в той же основе для центров с более симметричным окружением. Необходимо поэтому предположить, что изменение окружения

в катионной сфере ведет к появлению нового люминесцирующего состояния с резко отличными характеристиками. Это отчетливо наблюдается для иона Eu^{2+} .

В сущности аналогичный эффект имеет место и для иона Yb^{2+} , но проявляется только на поляризационных характеристиках, так как в рассматриваемых системах проследить за переходом от одного типа свечения к другому невозможно. Сам факт поляризации люминесценции и даже разные знаки поляризации для кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$ в принципе объясняются в рамках ЭЯТ. Если, следуя работе [3], продолжить аналогию между ионом Yb^{2+} и ртутеподобными (M^+) ионами в щелочногалогидных кристаллах (ЩГК), можно предположить сложную форму адиабатического потенциала с двумя типами минимумов.⁴

Влияние же небольших примесей на знак поляризации люминесценции Yb^{2+} в смешанных кристаллах в рамках ЭЯТ остается непонятным, так как тип анизотропии по C_4 остается, хотя дефект, вызывающий изменение знака, ориентирован по C_2 . Понижение точечной симметрии центра не может быть причиной изменения знака, так как в кристалле SrF_2 поляризация также положительна. По-видимому, замена одного из иона Ca ионом Sr достаточно резко меняет энергию люминесцирующего состояния, что при наличии ЭЯТ может привести к деформации адиабатического потенциала и изменению поляризационных характеристик.

Заслуживает внимания минимум на кривой температурной зависимости степени поляризации для кристалла $\text{SrF}_2\text{-Yb}^{2+}$. Так как ориентация излучателей не меняется с температурой, можно было бы предположить, что низкотемпературная деполяризация связана с возрастанием туннельных переходов между минимумами. Но в данном случае подобное рассуждение не является объяснением, так как в сущности аномальная зависимость степени поляризации заменяется также аномальной зависимостью для вероятности туннельных переходов W по формуле

$$W(T) - W(0) \sim \frac{P(0) - P(T)}{P(T) - P(0)}$$

получается резкое возрастание вероятности туннельных переходов в интервале 4—10 К, а затем пологий спад]. В то же время, если сравнить рис. 1 и 2, нетрудно заметить, что поляризация уменьшается в том же интервале температур, в котором появляется люминесценция с верхнего уровня, и возвращается к исходному значению при $T=40$ К, когда верхний уровень практически заселен. Это наводит на мысль, что падение поляризации связано с процессом перехода между двумя люминесцирующими состояниями. При малой скорости этого процесса, по-видимому, проявляется люминесценция из промежуточных нестабильных состояний адиабатического потенциала с другой ориентацией. Такая ситуация возможна только при достаточно сильном различии адиабатических потенциалов двух люминесцирующих состояний (низкотемпературный сдвиг полосы люминесценции свидетельствует о том же), что объяснить в рамках ЭЯТ трудно, если предполагать нижнее состояние невырожденным.⁶

Из проведенного анализа ясно, что рассмотренные модели для центров Eu^{2+} и Yb^{2+} дополняют одна другую. Изменение катионного окружения существенно влияет на энергию и характеристики люминесцирующего

⁴ Для ионов M^+ в ЩГК выполнен ряд теоретических работ [8], в которых доказана возможность появления нескольких типов минимумов на адиабатическом потенциале и сформулированы условия их сосуществования. Но и для этих ионов ситуация остается сложной и не вполне однозначной. Последние работы по влиянию всестороннего сжатия на спектры M^+ в ЩГК показали, что излучают и поглощают разные состояния (зависимости максимумов полос от давления, состава кристаллов, корреляции с диэлектрическими проницаемостями) [9].

⁵ Формула получена для трех эквивалентных анизотропных излучателей, ориентированных по осям C_4 .

⁶ С аналогичной трудностью столкнулись авторы работы [4] при попытке объяснения спектрального хода магнитной циркулярной поляризации в $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{2+}$.

состояния и понять это влияние без привлечения окислительно-восстановительных свойств решетки и составляющих ее ионов не представляется возможным. С другой стороны, низкотемпературная анизотропия есть следствие ЭЯТ. Более того ЭЯТ на данных системах, особенно для иона Yb^{2+} , проявляется, по-видимому, настолько разнообразно, что понятие «уровень» теряет смысл и вместо него корректнее пользоваться понятием «лист адиабатического потенциала». Разные минимумы одной поверхности могут обладать совершенно разными поляризационными, релаксационными и пр. характеристиками.

Дальнейшая разработка и конкретизация модели ввиду необычайной гибкости используемых представлений целесообразна только на количественном уровне: построение орбиталей, включающих оболочки соседних атомов, исследование влияния $4f^k5d$ -конфигурации РЗ иона на свойства этого состояния; расчет адиабатических потенциалов люминесцирующего состояния с учетом ЭЯТ применительно к данной структуре.

Автор выражает благодарность П. П. Феофилову за обсуждение работы и В. Н. Баклановой за выращивание кристаллов.

Литература

- [1] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, 13, 235, 1962; П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, 1, 992, 1956.
- [2] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, П. Л. Смолянский. *Опт. и спектр.*, 41, 1043, 1976.
- [3] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, П. Л. Смолянский. *Опт. и спектр.*, 42, 136, 1977.
- [4] В. С. Запасский, П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, 41, 1051, 1976.
- [5] Е. Г. Реут. *Опт. и спектр.*, 40, 99, 1976.
- [6] J. H. Beaumont, W. Hayes, D. L. Kirk, G. P. Summers. *Proc. Roy. Soc.*, 15, A315, 69, 1970.
- [7] J. H. Beaumont, W. Hayes. *Proc. Roy. Soc.*, A309, 41, 1969.
- [8] M. Vacci, A. Ranfagni, M. P. Fontana, G. Viliani. *Phys. Rev.*, B, 11, 3052, 1975.
- [9] W. D. Drothing, H. G. Drickamer. *Phys. Rev.*, B, 13, 4568, 4592, 1975.

Поступило в Редакцию 5 октября 1977 г.