

УДК 535.37-3 : 548.0

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ МЕЖКОНФИГУРАЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДАХ В АКТИВИРОВАННЫХ ПРАЗЕОДИМОМ КРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Мейльман М. Л., Коломийцев А. И.,
Кеворков А. М., Багдасаров Х. С.

Приведены результаты измерений спектров поглощения, свечения и возбуждения фотолюминесценции в активированных празеодимом кристаллах иттрий-алюминиевого граната в УФ области вплоть до $5 \cdot 10^4$ см^{-1} .

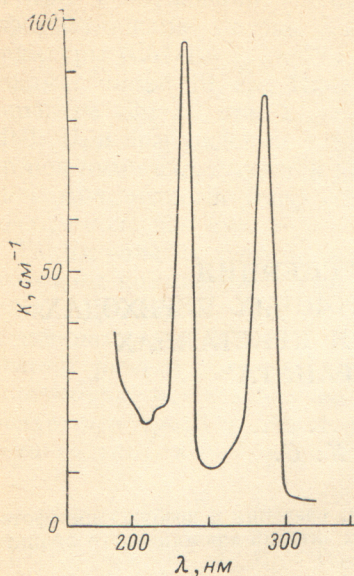
Энергетическая структура и люминесцентные свойства центров, образованных трехвалентными ионами празеодима в кристаллах иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, сравнительно детально исследованы лишь в узкой спектральной области (до $23\,000$ см^{-1}) [1-3]. Сведения о положении высоколежащих уровней смешанных конфигураций типа $4f^{15}d^1$ и верхнего терма 1S_0 $4f^2$ -конфигурации ионов Pr^{3+} практически отсутствуют. Только в [4] приведено положение одной полосы поглощения (ПП) в УФ области ($\lambda_{\text{max}} \sim 290$ нм, рис. 4), а в [5] схематически показано размещение двух широких уровней d -типа и уровня 1S_0 на энергетической шкале. Вебер [5] обнаружил интенсивное свечение ИАГ-Pr в области $300 \div 450$ нм с квантовым выходом, близким к единице, и временем жизни на верхнем уровне ~ 15 нс при 300 К. Однако спектральные характеристики этого излучения и условия возбуждения УФ люминесценции не были определены.

В данном сообщении приведены результаты измерений спектров поглощения, свечения и возбуждения фотолюминесценции монокристаллов ИАГ-Pr в УФ области вплоть до $5 \cdot 10^4$ см^{-1} . Изученные образцы ИАГ выращены методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава, содержащего $0.2 \div 0.8$ вес. % Pr_2O_3 . Спектры поглощения (СП) измерены при 77 и 295 К на спектрофотометре Perkin—Elmer 554, а спектры излучения и возбуждения люминесценции — на спектрофлюориметре Perkin—Elmer MPF-44 А.

В видимой области СП состоит из двух групп узких линий, соответствующих переходам с уровней основного мультиплета 3H_4 на уровни термов 1D_2 ($\lambda \sim 580 \div 610$ нм) и 3P_0 , 3P_1 , 1G_6 , 3P_2 ($\lambda \sim 440 \div 490$ нм) [1, 2]. В УФ области при 295 К наблюдаются две интенсивные, широкие, слегка асимметричные ПП с максимумами при $\lambda_1^a = 288$ и $\lambda_2^a = 237$ нм, имеющие ширину (на полувысоте) 17 и 11 нм соответственно (рис. 1). При охлаждении кристалла до 77 К ПП 288 смещается в длинноволновую сторону на ~ 150 см^{-1} , а положение ПП 237 практически не изменяется. В образцах с концентрацией активатора C (Pr_2O_3) = 0.2 вес. % (по исходной шихте) коэффициенты поглощения в максимумах этих полос составляют $K_1 = 79$, $K_2 = 73$ см^{-1} .

При возбуждении кристаллов ИАГ-Pr коротковолновым УФ излучением ($200 \div 300$ нм) возникает интенсивная люминесценция, спектр которой охватывает весь ближний УФ и видимый диапазон (рис. 2). Две наиболее сильные и широкие полосы свечения с максимумами при $\lambda_1^r \sim 320$ и $\lambda_3^r \sim 390$ нм существенно перекрываются, образуя вместе со слабой полосой при $\lambda_2^r \sim 337$ нм обширную зону люминесценции с энергией излучательных переходов от ~ 3 до ~ 4 эВ ($415 \div$

310 нм). Спектр испускаемого одновременно свечения в видимой области состоит из трех групп линий (с наиболее интенсивными полосами при 487, 565 и 609 нм), соответствующих излучательным переходам с люминесцентного уровня 3P_0 на



уровни 3H_4 и 3H_5 (1-я и 2-я группы), а также с нижнего уровня мультиплета 1D_2 на 3H_4 (3-я группа линий). Этот спектр неоднократно исследовался в других кристаллах; в случае ИАГ он может быть использован для уточнения или определения положения ранее не исследованных штарковских компонентов низколежащих мультиплетов 3H_4 и 3H_5 .¹

Широкополосная люминесценция ионов Pr^{3+} в УФ диапазоне является весьма необычной. Ранее узкие полосы УФ свечения празеодима наблюдали в некоторых фторидах при излучательных переходах с наивысшего термина 1S_0 $4f^2$ -конфигурации, расположенного вблизи, но ниже широкого $4f5d$ -уровня [6, 7]. В случае YF_3 , на-

Рис. 1. Спектр поглощения (монокристалла ИАГ-Pr в УФ области при 77 К (концентрация Pr_2O_3 в исходной шихте 0,2 вес. %).

пример, наибольшую интенсивность имеют переходы ${}^1S_0 \rightarrow {}^1I_6$, сопровождающиеся последующим безызлучательным спуском на 3P_0 и новыми излучательными переходами ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_j$, 3H_j (каскадный или двухфотонный процесс люминесценции [7]). Однако в ИАГ, как, вероятно, и в ряде сложных фторидов

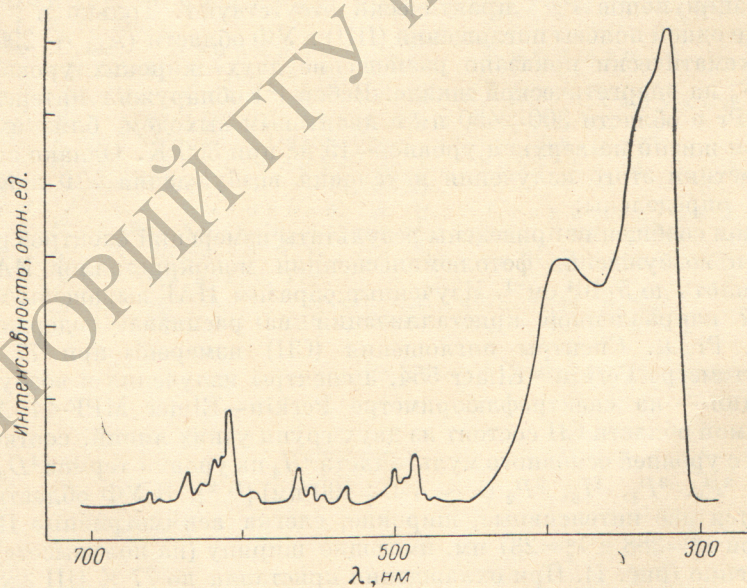


Рис. 2. Спектр люминесценции монокристалла ИАГ-Pr при возбуждении светом с $\lambda = 300$ нм.

типа LiYF_4 [7], терм 1S_0 лежит выше $4f5d$ -уровня, и наблюдаемый спектр УФ люминесценции следует соотносить с разрешенными электродипольными переходами с этого уровня на 3H_5 , 3H_6 (λ_1^r), 3F_2 (λ_2^r) и 3F_4 , 1G_4 (λ_3^r). Этот вывод хорошо согласуется с наблюдаемым спектром возбуждения коротковолнового свечения,

¹ Результаты такого анализа будут изложены в отдельной публикации.

имеющим максимум вблизи $300 \div 310$ нм, т. е. на низкоэнергетическом склоне широкой ПП 288 (спектральный сдвиг за счет сильного поглощения возбуждающего излучения).

В измеренном СП ИАГ-Pr, равно как и в спектре свечения, переходы, связанные с термом 1S_0 , наблюдать не удалось; по-видимому, в ИАГ (а также в LiYF_4 и других сложных фторидах) сдвиг этого уровня относительно его положения для свободного иона Pr^{3+} ($\epsilon = 50090 \text{ см}^{-1}$ [8]) оказывается существенно меньшим, чем в кристаллах типа LaF_3 , YPO_4 и т. п.

Литература

- [1] Hooge F. N. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4504.
- [2] Van der Ziel J. P., Sturge M. D., Van Uitert L. G. — Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 508.
- [3] Багдасаров Х. С., Вахидов Ш. А., Юсупов А. А. — ДАН УзССР, 1971, № 2, с. 26.
- [4] Батыгов С. Х., Воронько Ю. К., Денкер Б. И. — ФТТ, 1972, т. 14, с. 977.
- [5] Weber M. J. — Sol. St. Commun., 1973, v. 12, p. 741.
- [6] Sommerdijk J. L., Bril A., De Jager A. W. — J. Luminesc., 1974, v. 8, p. 341.
- [7] Piper W. W., De Luca J. A., Ham F. S. — J. Luminesc., 1974, v. 8, p. 344.
- [8] Crosswhite H. M., Dicke G. H., Carter W. J. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2047.

Поступило в Редакцию 31 марта 1982 г.