

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Ce^{3+} В NaF ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. I

В. Ф. Писаренко, Г. Д. Потапенко и В. В. Попов

Из анализа спектроскопических данных и условий выращивания монокристаллов NaF- Ce^{3+} сделан вывод, что ионы церия встраиваются непосредственно в решетку NaF и сильно взаимодействуют с локальными и кристаллическими колебаниями.

Ранее [1] сообщалось о наблюдении структуры в спектре люминесценции NaF- Ce^{3+} при 77° К. Эта структура в общих чертах сходна с колебательной структурой спектров щелочно-галогидных кристаллов с примесью Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} [2]. Как для церия, так и для указанных ионов [2] при низких температурах спектр люминесценции представляет собой широкую (более 2000 см^{-1}) полосу, на фоне которой наблюдается повторяющаяся группа линий. Для двухвалентных ионов было показано, что это обстоятельство является следствием взаимодействия электронных состояний с двумя модами квазилокальных колебаний. Число линий в группах, расстояние между этими линиями и распределение интенсивностей для Ce^{3+} не имеют, однако, аналогии с двухвалентными ионами.

Исходя из схемы штарковских подуровней термов $4f$ - и $5d$ -конфигураций для Ce^{3+} [3-5], нельзя описать структуру как следствие чисто электронных переходов. Каплянский, Медведев и Феофилов [6] наблюдали тонкую структуру в спектрах Ce^{3+} в MeF_2 и сочли [7], что она вызывается кристаллическими и локальными колебаниями.

В настоящей работе сообщается о наблюдении электронно-колебательных спектров люминесценции и приводится их интерпретация. Более подробному анализу спектров авторы намерены посвятить следующее сообщение.

Методика и результаты экспериментов

Монокристаллы NaF- Ce^{3+} выращивались либо на воздухе по методу Стокбаргера в платиновых тиглях, либо методом Чохральского в инертной атмосфере из графитовых тиглей. В последнем случае шихта предварительно сушилась в вакууме при 600° С в течение 1 часа. Скорость роста в обоих случаях составляла $10 \div 50$ мм/час. В качестве активатора использовались соединения CeF_3 , $CeCl_3$, $Ce_2(SO_4)_3$ (концентрация $10^{-4} \div 10^{-2}$ мол. %).

Спектры люминесценции или фотографировались на спектрографах ИСП-51, ДФС-8 при $T=77^\circ$ С на аэрофотопленку (изопанхром 1300 ед. по ГОСТ 0.8), а затем фотометрировались на микрофотометре МФ-2, или записывались на спектрометре ДФС-12 при $4.2 \div 300^\circ$ К. Исследование спектров возбуждения и времен затухания линий люминесценции производилось по методике, описанной в [1].

Спектры поглощения были исследованы в области $50\,000 \div 630\text{ см}^{-1}$ с помощью спектрофотометров СФ-4, СФ-8, ИКС-14 и «Хитачи» при комнатной температуре и фотографически с помощью ДФС-8 при 77° К.

Монокристаллы NaF-Ce^{3+} при возбуждении УФ светом имеют довольно равномерно по объему люминесценцию. Спектр ее не зависит от вида соединения, в котором церий вводился в шихту, но зависит от атмосферы, в которой кристалл выращивался. Спектр кристаллов, выращенных на воздухе, при 300°K состоит из трех полос с максимумами у 472 (I) ,

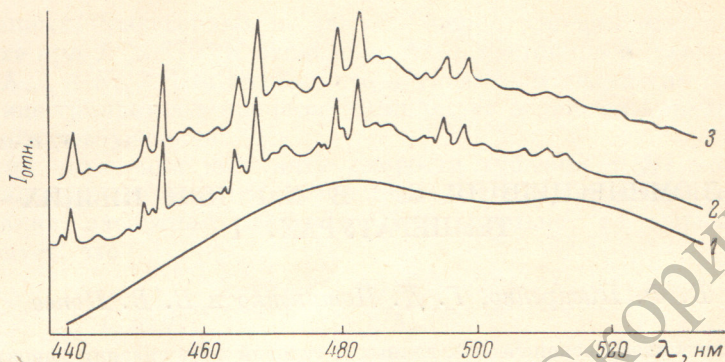


Рис. 1. Спектры люминесценции NaF-Ce^{3+} при разных температурах.

$T, ^\circ \text{K}$: 1 — 300, 2 — 77, 3 — 4.2.

517 (II) и 730 нм (III). В спектре люминесценции кристаллов, выращенных в аргоне, полосы III нет. Из исследований спектров возбуждения следует, что полосы I и II принадлежат одному типу центров, а III — другому. В дальнейшем речь идет в основном о первых.

При температуре жидкого гелия полоса I распадается на группы резких линий и узких полос, как это видно из рис. 1 (кривая 3) и таблицы. Полоса II в этом случае имеет слабо выраженные особенности.

Условное обозначение линии $\nu_{in}^j = \nu_{i0}^j - n\Omega$	$\lambda, \text{Å}$	$1/\lambda, \text{cm}^{-1}$	Время жизни $\tau \cdot 10^4, \text{сек.}$	Условное обозначение линии $\nu_{in}^j = \nu_{i0}^j - n\Omega$	$\lambda, \text{Å}$	$1/\lambda, \text{cm}^{-1}$	Время жизни $\tau \cdot 10^4, \text{сек.}$
$\beta-10$	4386	22798	2.04 ± 0.04	$\beta-22$	4766	20982	2.16 ± 0.07
$\alpha-10$	4402	22716	2.40 ± 0.02	$\alpha-22$	4784	20903	2.45 ± 0.03
$\beta-20$	4490	22274	2.00 ± 0.07	$\beta-13$	4792	20866	—
$\alpha-20$	4506	22192	2.41 ± 0.03	$\alpha-13$	4812	20781	2.45 ± 0.02
$\beta-11$	4514	22155	2.06 ± 0.08	$\beta-32$	4905	20387	—
$\alpha-11$	4530	22073	2.45 ± 0.02	$\alpha-32$	4915	20345	—
$\alpha-30$	4616	21664	2.40 ± 0.05	$\alpha-23$	4934	20267	2.40 ± 0.02
$\beta-21$	4623	21632	—	$\beta-14$	4944	20226	2.10 ± 0.07
$\alpha-21$	4641	21549	2.46 ± 0.04	$\alpha-14$	4965	20141	2.42 ± 0.02
$\beta-12$	4649	21510	2.10 ± 0.06	$\alpha-33$	5063	19753	2.41 ± 0.07
$\alpha-12$	4667	21428	2.40 ± 0.02	$\alpha-24$	5095	19627	2.38 ± 0.08
$\alpha-31$	4759	21015	2.40 ± 0.04	$\alpha-15$	5129	19497	—

Примечание. Вся совокупность линий описывается выражением: $\nu_{in}^j = \nu_{i0}^j - n\Omega$, $\Omega = 644 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, где $j = \alpha, \beta$ обозначают возбужденные уровни, с которых начинаются переходы, причем переходы, начинающиеся с уровня β , наблюдаются только при $T > 40^\circ \text{K}$; $i = 1, 2, 3$ обозначает условный номер шарковского компонента терма ${}^2F_{5/2}$, а n — колебательное квантовое число, принимающее значения от 0 до 5.

Линии полосы I образуют группы, отстоящие друг от друга на одинаковом расстоянии $644 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$. В самой коротковолновой группе одна линия, в следующей две, а во всех остальных три. Расстояния между компонентами группы неодинаково, но сохраняется при переходе от группы к группе. Между группами линий располагаются неширокие ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) полосы, имеющие особенности. Рис. 2 (кривая 1) воспроизво-

дит для примера вторую группу линий и прилегающие к ней полосы в большем масштабе. Здесь отчетливо видны четыре максимума, определенным образом расположенные относительно линий.

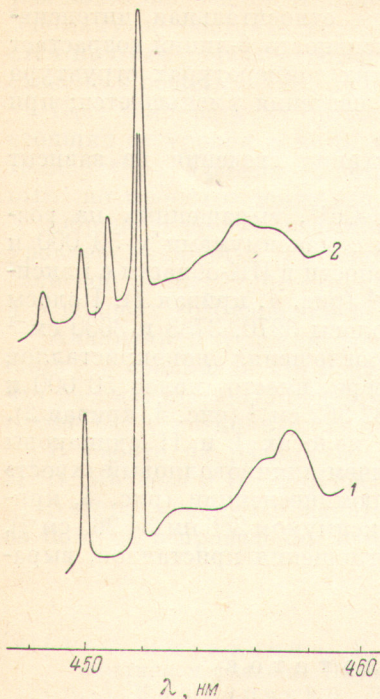


Рис. 2. Часть спектра люминесценции NaF-Ce³⁺ при 4.2° K (1) и 77° K (2).

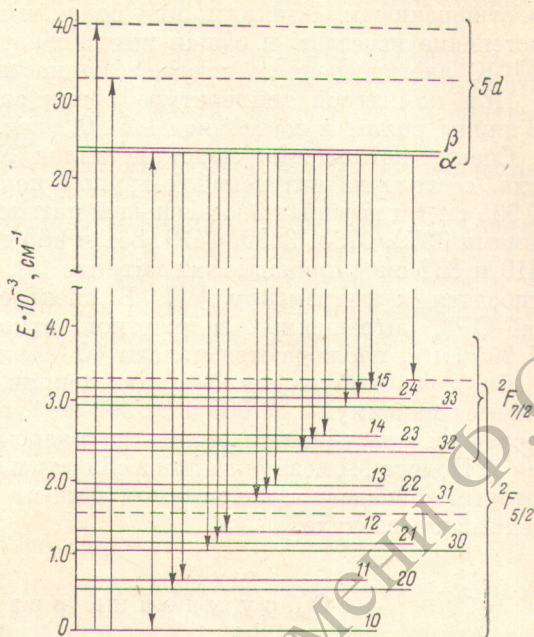


Рис. 3. Эмпирическая схема уровней Ce³⁺ в NaF.

При температурах больше 40° K спектр излучения усложняется (рис. 1, кривая 2 и рис. 2, кривая 2). Количество линий в группах уве-

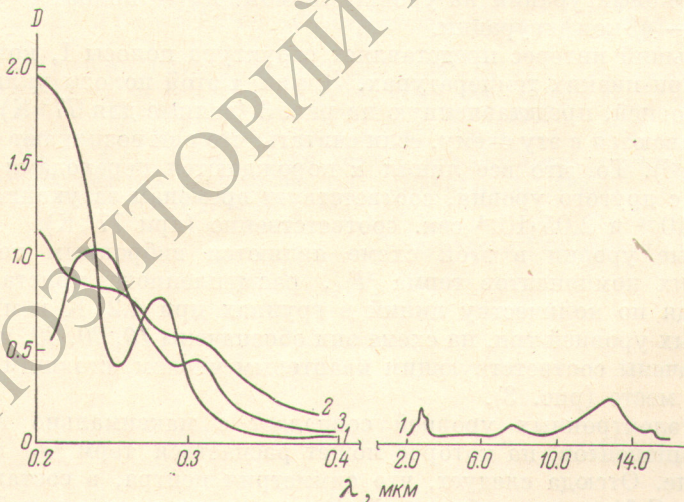


Рис. 4. Спектры поглощения монокристаллов NaF-Ce³⁺.

1 — выращенных на воздухе, 2 — выращенных в инертной атмосфере, 3 — спектр возбуждения полос люминесценции I и II.

личивается, с ростом температуры относительная интенсивность полос увеличивается, они сильно перекрываются, а их максимумы смещаются в сторону длинных волн.

Все линии, наблюдавшиеся при 4.2° К (α -линии), при 77° К имеют одно и то же время затухания, равное $(2.41 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$ сек., а «возгоревшиеся» (β -линии) — $(2.05 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$ сек.

При дальнейшем повышении температуры относительная интенсивность полос растет, причем до $\sim 100^\circ$ К интенсивность β -линий возрастает по отношению к α -линиям, при более высоких температурах структура постепенно исчезает, и общая интенсивность свечения уменьшается; при 730° К люминесценция исчезает полностью.

При комнатной температуре время затухания свечения не зависит от длины волны и составляет $1.2 \cdot 10^{-4}$ сек.

Спектр поглощения монокристаллов NaF-Ce³⁺, выращенных на воздухе, состоит из интенсивной группы полос с максимумами у 50 000 и 34 965 см⁻¹ и группы полос меньшей интенсивности в ИК-области с максимумами 3970, 3733, 3630, 1410, 831 и 660 см⁻¹ (рис. 4, кривая 1). Полосы 1410 и 831 см⁻¹ принадлежат матрице [5], полосы 3970, 3733 и 3630 см⁻¹ относятся к гидроксилу [12]. В спектре поглощения монокристаллов NaF-Ce³⁺, выращенных в инертной атмосфере вместо полос 50 000 и 34 965 см⁻¹, наблюдаются полосы 40 000 и 32 362 см⁻¹ (рис. 4, кривая 2).

Спектры возбуждения люминесценции в полосах I и II одинаковы и имеют максимумы 40 000 и 32 362 см⁻¹, причем длинноволновый «хвост» последней простирается вплоть до полосы люминесценции (рис. 4, кривая 3). Полоса III возбуждается в области с максимумом 286 нм (34 965 см⁻¹), который совпадает с максимумом полосы поглощения кристаллов, выращенных на воздухе.

Обсуждение результатов

Природа полосы III осталась пока вне поля нашего внимания, из проведенных экспериментов следует лишь только то, что эта полоса люминесценции и полоса поглощения 286 нм связаны с присутствием воздуха при выращивании кристалла.

Относительно полос I и II из совокупности фактов следует, что они принадлежат излучению Ce³⁺ и порождаются переходами с наинизших уровней 5d-конфигурации на уровни термов ${}^2F_{5/2}$ — полоса I — и ${}^2F_{7/2}$ — полоса II — 4f-конфигурации.

Наибольший интерес представляет структура полосы I, которая проявляется при низких температурах. Линии α этой полосы укладываются в схему уровней, представленную на рис. 3 (данные для 77° К). Линии β тоже вписываются в эту схему, если считать, что они возникают с уровня β (22 798 см⁻¹). То, что все линии α порождаются переходами с одного, а линии β с другого уровня, соответствует временам затухания этих линий: $2.41 \cdot 10^{-4}$ и $2.05 \cdot 10^{-4}$ сек. соответственно (при 77° К).

Конечные уровни в этой схеме являются вибранным повторением шарковских компонентов терма ${}^2F_{5/2}$, расщепленного кристаллическим полем. Судя по количеству линий в группах при 4.2° К и их ширине, бесфонных уровней три, на схеме они обозначены 10, 20, 30, их повторения обозначены соответствующим квантовым числом, стоящим в индексе на втором месте (рис. 3).

Число электронных уровней совпадает с максимально возможным числом компонентов, на которое может распасться терм ${}^2F_{5/2}$ в электрическом поле. Отсюда следует, что симметрия центра, в состав которого входит ион Ce³⁺, ниже кубической. В отличие от расщеплений в других матрицах [3-5, 8, 9] в указанном центре поле таково, что компоненты терма отстоят друг от друга примерно на одинаковом расстоянии в энергетической шкале: 528 и 524 см⁻¹.

Вибронные повторения вызваны локальными колебаниями с частотой 644 см⁻¹. Это следует из того, что максимальное значение частоты кристаллических колебаний решетки NaF существенно меньше этой величины (248 см [10] и 422 см [11]).

Узкие полосы между линиями являются фоновыми крыльями электронно-колебательных линий. В этом убеждает форма этих полос, которая повторяет распределение плотности фононов для NaF при 4.2° К [10, 12]. Упомянутое обстоятельство примечательно в том смысле, что оно является прямым доказательством того, что ионы Ce^{3+} встраиваются непосредственно в решетку NaF, не образуя самостоятельной фазы.

При температурах выше 40° К начинает заселяться уровень β , отстоящий от уровня α на 82 см^{-1} , что сравнимо со значением kT при этой температуре. Уровень β , по-видимому, является, как и α , чисто электронным, но происхождение его пока непонятно.

Обращает на себя внимание тот факт, что взаимодействие возбужденных уровней начиная с ${}^2F_{7/2}$ значительно сильнее, чем для ${}^2F_{5/2}$. Даже при гелиевой температуре структура полосы люминесценции Π мало заметна, а в полосах возбуждения при 77° К нет и намека на нее [13].

Анализируя условия роста, учитывая, что церий встраивается в решетку, и сравнивая это с данными для NaF-Eu $^{3+}$, можно предположить, что рассматриваемый центр имеет тетрагональную симметрию и включает, кроме Ce^{3+} , катионную вакансию.

В работе на разных ее этапах принимали участие Н. Т. Черная, Л. В. Михеева и П. И. Куревич.

Авторы глубоко признательны Ю. К. Воронько и И. А. Щербакову за помощь в проведении измерений при гелиевых температурах.

Литература

- [1] В. Ф. Писаренко, Г. Д. Потапенко. Сб. «Некоторые вопросы математики и физики». Научн. тр. КГПИ, 418, Краснодар, 1969.
- [2] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 16, 264, 1964; W. E. Bron, W. R. Heller. Phys. Rev., 136, A1433, 1964; M. Wagner, W. E. Bron. Phys. Rev., 139, A233, 1965.
- [3] Н. В. Старостин. Опт. и спектр., 25, 159, 1968; Н. В. Старостин, В. К. Захаров. Опт. и спектр., 25, 771, 1968; В. К. Захаров, Н. В. Старостин. Опт. и спектр., 31, 949, 1971.
- [4] M. H. Crozier. Phys. Rev., 137, 1781, 1965.
- [5] M. Schlesinger, M. Whipple. Phys. Rev., 171, 361, 1968.
- [6] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 14, 664, 1963.
- [7] А. А. Каплянский. Сб. «Спектроскопия кристаллов». Изд. «Наука», М., 1966.
- [8] J. H. Larson. Phys. Rev., 150, 264, 1968.
- [9] T. Hoshina, S. Kubonawa. J. Phys. Soc. Japan, 32, 771, 1972.
- [10] A. Kato, J. Hardy. Phys. Rev., 129, 2024, 1963.
- [11] B. Szigeti. Trans. Faraday Soc., 45, 155, 1949.
- [12] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Изд. «Наука», М., 1965.
- [13] E. Loh. Phys. Rev., 154, 270, 1967.

Поступило в Редакцию 10 июля 1973 г.