

- [5] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. «Наука», М., 1968.
 [6] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. «Наука», М., 1971.
 [7] В. М. Агранович. Теория экситонов. «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 13 июня 1978 г

УДК 548.732+535.37

ЛИНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ${}^5D_0-{}^7F_1$ -ПЕРЕХОДЕ Eu^{3+} В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТА ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Н. Н. Ершов

В кристаллах CaF_2 , активированных трехвалентными ионами европия, в зависимости от способа компенсации избыточного заряда образуются центры люминесценции различной симметрии. В работах [1-3] с помощью магнито-оптических и кинетических измерений фотолюминесценции (ФЛ) Eu^{3+} в CaF_2 установлено, что в наиболее интенсивном магнитном дипольном переходе (${}^5D_0-{}^7F_1$) центрам люминесценции кубической симметрии (O_h) соответствует линия 5904.7 Å, центрам люминесценции тетрагональной симметрии (C_{4v}) — 5891 Å и центрам люминесценции ромбической симметрии (C_{2v}) — 5906, 5927, 5932 Å.

На рис. 1 представлены спектры рентгенолюминесценции (РЛ) и ФЛ для магнитного дипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$, трехвалентного иона европия в CaF_2 при температуре 80 К.

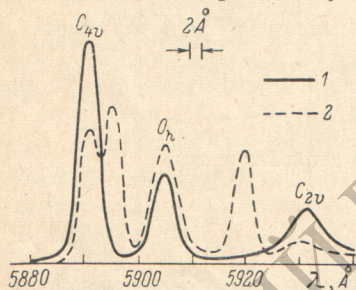


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (1) и рентгенолюминесценции (2) ${}^5D_0-{}^7F_1$ -перехода Eu^{3+} в CaF_2 (конц. 0.1 мол.%) при $T=80$ К.

только при концентрациях ионов Eu^{3+} , больших 0.01 мол.%, при наличии центров люминесценции Eu^{3+} тетрагональной симметрии ($\lambda=5891$ Å). При концентрациях ионов Eu^{3+} , меньших 0.01 мол.%, в спектрах РЛ наблюдается только одна линия 5905 Å, которая соответствует центру люминесценции кубической симметрии. На основании хода зависимости эффективности РЛ различных линий от времени (рис. 2, а) можно предположить, что линии 5895 и 5920 Å принадлежат одному и тому же центру люминесценции.

В спектрах ФЛ $\text{CaF}_2-\text{Eu}^{3+}$ (${}^5D_0-{}^7F_1$ -переход), облученных при 80 К и измеренных при этой же температуре, обнаружить линии 5895 и 5920 Å не удалось. Полученные результаты позволяют утверждать, что время жизни излучающего центра мало и он существует только в поле рентгеновской радиации.

В кристаллическом поле кубической симметрии, например кубическом центре люминесценции (O_h), волновые функции европия преобразуются по неприводимым представлениям $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ кубической группы симметрии. При понижении симметрии кристаллического поля до тетрагональной триплет Γ_4 (уровень 7F_1) будет расщепляться на две компоненты: дублет E и синглет A_2 [3].

Согласно [5], РЛ $\text{CaF}_2-\text{TR}^{3+}$ в области низких температур происходит в результате рекомбинации восстановленных при облучении ионов в кубическом окружении с V_k -центрами, линии тетрагональных центров появляются при повышенных температурах вследствие рекомбинации этих же центров с междоузельным атомом фтора (F_i^0).

Однако при рентгеновском возбуждении в кристаллах $\text{CaF}_2-\text{TR}^{3+}$ происходит восстановление ионов TR^{3+} до TR^{2+} , находящихся не только в кубическом, но и в тетрагональном окружении; при этом возникают электронные центры $\text{TR}^{2+}-F_i^-$ и в большем

количестве $TR^{2+}-F_4^0$ [6]. Исходя из этого, можно предположить, что свечение ионов Eu^{3+} в CaF_2 происходит с участием центров $Eu^{2+}-F_4^0$.

Образовавшиеся центры $Eu^{2+}-F_4^0$ не устойчивы и после прекращения возбуждения электрон с иона Eu^{2+} переходит на междоузельный атом фтора, но для этого требуется некоторая энергия активации. Авторы работы [6] предполагают, что дырочные центры (V_k и H), участвующие в процессе рекомбинации с ионами TR^{2+} , находящимися в кубическом окружении, являются в то же время активаторами переброса электрона с TR^{2+} на междоузельный атом фтора в центре $TR^{2+}-F_4^0$.

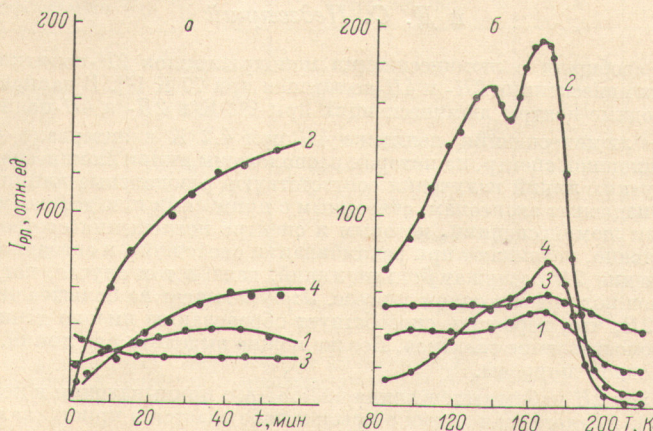


Рис. 2. Зависимости интенсивности линий рентгенолюминесценции ${}^5D_0-{}^7F_1$ -перехода от времени (а) и температуры (б) облучения.
1 — 5891, 2 — 5895, 3 — 5905, 4 — 5920 Å.

Возможно, что в случае CaF_2-Eu^{3+} дырочные центры не только понижают потенциальный барьер для перехода электрона в центре $Eu^{2+}-F_4^0$, но и снимают вырождение с уровня в переходе ${}^5D_0-{}^7F_1$.

По-видимому, обнаруженные новые линии РЛ Eu^{3+} в CaF_2 возникают после перехода электрона в центре $Eu^{2+}-F_4^0$ с иона Eu^{2+} на атом F_4^0 в поле дырочных центров (V_k или H) по обычной схеме



На этот механизм свечения РЛ Eu^{3+} в CaF_2 при низкой температуре указывает температурный ход зависимости интенсивности новых линий: в области делокализации V_k и H -центров (соответственно 138 и 178 К [7]) наблюдаются максимумы интенсивности РЛ линий 5895 и 5920 Å при температурах 135 и 165 К (рис. 2, б).

Автор благодарен Т. И. Никитинской, П. А. Родному и В. М. Рейтерову за интерес к работе и обсуждение результатов.

Литература

- [1] Б. П. Захарченя, И. Б. Русанов. ФТТ, 8, 41, 1966.
- [2] Б. П. Захарченя, И. Б. Русанов, И. И. Тахисова. ФТТ, 8, 3602, 1966.
- [3] М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия, 133. «Наука», М., 1974.
- [4] В. А. Архангельская, В. М. Рейтеров, П. Л. Смолянский. Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., 12, 1560, 1976.
- [5] J. L. Merz, P. S. Pershan. Phys. Rev., 162, 217, 235, 1967.
- [6] Р. К. Лукс, А. Л. Столов. Опт. и спектр., 29, 322, 1970.
- [7] J. H. Beaumont, W. Hayes, O. L. Kirk, G. P. Summers. Proc. Roy. Soc., A315, 69, 1970.

Поступило в Редакцию 13 июня 1978 г.