

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34+535.371:548.0

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ИОНА Nd^{3+}
В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Bi_{12}SiO_{20}$

Г. А. Амбразевичюс, Г. А. Бабонас, А. Д. Бондарев и Е. И. Леонов

Пьезоэлектрические кристаллы силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$ и эвлитина $Bi_4Si_3O_{12}$, легированные неодимом [1-3], наиболее распространенным активаторным элементом в лазерных кристаллах [4], обладают интенсивной люминесценцией, что представляет значительный интерес для квантовой электроники.

Целью настоящей работы является детальное исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения $Bi_{12}SiO_{20}-Nd^{3+}$ и построение схемы энергетических уровней иона Nd^{3+} в этом кристалле.

Монокристаллы $Bi_{12}SiO_{20}$ выращивались методом Чохральского из платинового тигля при температуре $\sim 880^\circ C$ на воздухе. Кристаллы вытягивались в направлении $\langle 100 \rangle$. Исходная шихта готовилась из окислов Bi_2O_3 и SiO_2 марки ОСЧ, взятых в стехиометрическом соотношении, с добавлением Nd_2O_3 и наплавлялась непосредственно в платиновом тигле. Содержание Nd_2O_3 в жидкой фазе варьировалось от 0.02 до 0.1 вес. %. Выращенные слитки достигали в длину 90 мм и в диаметре 18 мм. После окончания роста кристаллы подвергались отжигу на воздухе в течение 48 ч при температуре $800^\circ C$.

Измерение спектров ФЛ при 300 и 80 К проводилось на спектрометре СДЛ-1 в области 0.8—1.5 мкм. В качестве источников возбуждения использовались ртутная лампа ДРШ-250-3 с набором фильтров и гелий-кадмиевый лазер ЛПМ-11 ($\lambda_{ген.} = 441.6$ нм). Точность определения спектрального положения линий ФЛ составляла 0.3 нм в области 0.8—1.2 мкм и 0.5 нм в интервале 1.2—1.5 мкм.

Измерение спектров поглощения в спектральном интервале 0.5—5.0 мкм при 300 и 80 К проводилось с помощью спектрометра UR-20 и решеточного монохроматора SPM-2. Для выявления слабых и перекрывающихся линий поглощения измерялись как обычные, так и модулированные по длине волны спектры поглощения. Точность определения спектрального положения линий поглощения составляла 0.1 и 1.0 нм в интервалах 0.5—1.0 и 2—5 мкм соответственно.

В исследованном спектральном интервале в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}-Nd^{3+}$ обнаружен ряд полос поглощения и ФЛ, соответствующих оптическим переходам между мультиплетами электронной конфигурации $4f^3$ иона Nd^{3+} в кристаллических средах [4, 5]. В настоящей работе наибольшее внимание уделено спектроскопическим исследованиям штарковских компонент наинизших мультиплетов $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ и метастабильного состояния $^4F_{3/2}$.

Как известно [5], характер штарковской структуры спектра редкоземельного иона находится в прямой зависимости от внутркристаллического поля определенной локальной симметрии. При анализе спектров ФЛ и поглощения кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}-Nd^{3+}$ было выявлено, что ион Nd^{3+}

в этом материале образует два типа центров (обозначим их I и II) с различной локальной симметрией. Следует отметить, что соотношение между интенсивностями спектральных линий центров I и II типа изменялось для образцов различных технологических серий, спектральное же положение линий было строго определенным.

На основании сопоставления ионных радиусов ($r_{Nd^{3+}}=0.99 \text{ \AA}$, $r_{Bi^{3+}}=1.20 \text{ \AA}$ [6]) и зарядов можно предположить, что наиболее вероятно замещение неодимом ионов висмута. Другой тип примесных центров может образоваться замещением неодимом ионов висмута с валентностью +5 ($r_{Bi^{5+}}=0.74 \text{ \AA}$ [6]), наличие которых в кристаллах структурного типа силленита установлено в [7]. Следует также отметить высокую концентрацию вакансий кремния в силикате висмута. Так, в $Bi_{12}GeO_{20}$, изоструктурном с $Bi_{12}SiO_{20}$, степень заполнения узлов Ge равняется 0.911 [8]. Наличие большого количества вакансий Si в $Bi_{12}SiO_{20}$ может способствовать образованию примесных центров определенного типа.

Штарковское расщепление нижних мультиплетов иона Nd^{3+} в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$

Мультиплет	Центр I типа		Центр II типа	
	количество уровней	положение уровней, $см^{-1}$	количество уровней	положение уровней, $см^{-1}$
$^4I_{9/2}$	5	0	5	0
		112		235
		269		351
		396		575
		524		655
$^4I_{11/2}$	6	1905	6	1925
		2128		2154
		2195		2214
		2278		2335
		2321		2413
		2377		2464
$^4I_{13/2}$	—	—	7	3847
				4092
				4153
				4293
				4365
				4409
$^4F_{3/2}$	2	11242	2	4455
		11493		11276
				11601

В результате анализа спектров ФЛ и поглощения $Bi_{12}SiO_{20}-Nd^{3+}$ были построены схемы энергетических уровней иона Nd^{3+} для двух типов центров I и II, соответствующие мультиплетам $^4F_{3/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ (см. таблицу). Количество линий в спектрах соответствует предсказанному теорией [4] для иона Nd^{3+} в кристаллических полях симметрии ниже кубической. Для центра типа I величины расщепления мультиплетов составили: $^4I_{9/2} - 524 \text{ см}^{-1}$, $^4I_{11/2} - 472 \text{ см}^{-1}$, $^4F_{3/2} - 251 \text{ см}^{-1}$; для центра типа II: $^4I_{9/2} - 655 \text{ см}^{-1}$, $^4I_{11/2} - 539 \text{ см}^{-1}$, $^4I_{13/2} - 608 \text{ см}^{-1}$, $^4F_{3/2} - 325 \text{ см}^{-1}$.

Анализ штарковской структуры мультиплетов $^4I_{13/2}$ для центра I типа был затруднен из-за малой интенсивности соответствующей полосы ФЛ.

Кроме вышеуказанных спектров, наблюдались полосы поглощения, связанные с переходами на верхние мультиплеты: $^4F_{5/2}$, $^4H_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4S_{7/2}$, $^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2G_{9/2}$, $^2K_{13/2}$, энергетическое положение которых находится в соответствии с общей схемой уровней иона Nd^{3+} в различных кристаллах [5]. В спектрах ФЛ обнаружены также линии, вызванные переходами $^4F_{5/2}$, $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

Следует отметить, что в спектрах поглощения в области переходов ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ наблюдались дополнительные линии, не связанные с ионом Nd^{3+} , проявляющиеся и для нелегированных образцов. Одни линии сужались и более четко выделялись при понижении температуры от комнатной до азотной. Они, по-видимому, связаны с многофононными процессами. Интенсивность других линий была различной для образцов разных серий. Последние могут быть обусловлены взаимодействием ИК излучения с дефектами кристаллической решетки.

Литература

- [1] В. А. Беляев, Ю. Ф. Бирюлин, А. Д. Бондарев, Е. И. Леонов, Ю. В. Шмарцев. Письма ЖТФ, *3*, 1246, 1977.
- [2] В. А. Беляев, Ю. Ф. Бирюлин, А. Д. Бондарев, Е. И. Леонов, О. А. Лупал, Ю. В. Шмарцев. Письма ЖТФ, *4*, 1189, 1978.
- [3] А. А. Каминский, С. Э. Саркисов, А. А. Майер, В. А. Ломонов, В. А. Балашов. Письма ЖТФ, *2*, 156, 1976.
- [4] А. А. Каминский. Лазерные кристаллы. «Наука» М., 1975.
- [5] G. H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Interscience Publishers, New York—London—Sydney—Toronto, 1968.
- [6] Г. Б. Бокйй. Кристаллохимия. «Наука», М., 1971.
- [7] D. C. Craig, N. C. Stephenson. J. Solid State Chemistry, *15*, 1, 1975.
- [8] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein. J. Chem. Phys., *47*, 4034, 1967.

Поступило в Редакцию 4 марта 1980 г.

УДК 539.186.3+539.194

РЕЗОНАНСНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА

Р. З. Витлина и А. В. Чаплик

В последнее время появилось несколько экспериментальных работ, в которых исследуются неупругие процессы при столкновениях атомных частиц, стимулированные лазерной подсветкой [1-4]. В этих процессах переходы между электронными состояниями квазимолекулы, образованной партнерами по столкновению, сопровождаются рождением или уничтожением фотонов сильного поля. Фактически речь идет о некотором механизме поглощения (или испускания) света, причем характерная частота не совпадает, вообще говоря, с резонансными частотами атомных переходов или с полосами поглощения устойчивых молекул.

В теоретических работах по радиационному обмену возбуждением [5] и радиационной перезарядке [6] задачи решались в простейших предположениях относительно поведения квазимолекулярных термов. Если считать, что термы монотонно расходятся при сближении атомов, то центр линии радиационного обмена возбуждением соответствует дефекту резонанса на бесконечности, т. е. разности энергий в изолированных атомах [5]. Ширина линии радиационного столкновения определяется его сечением, зависит от интенсивности подсветки и практически во всех случаях должна быть много больше доплеровской и ударной ширин. Обе эти характерные черты радиационных столкновений наблюдались в работах [1, 2, 4], посвященных обмену возбуждением. Однако при наблюдении перезарядки $\text{Ca}^+ + \text{Sr} + h\omega \rightarrow \text{Ca} + \text{Sr}^+$ авторы [3] обнаружили сдвиг центра линии (т. е. сдвиг максимума сечения как функции частоты подсветки) от положения, соответствующего дефекту резонанса на бесконечности. Объяснение этого явления, а также вычисление сечения указанного процесса и ширины линии радиационной перезарядки является целью настоящего сообщения.