

УДК 535.34:535.37

©1995

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА В КРИСТАЛЛЕ KMgF_3

*Р.Ю.Абдулсабиров, Б.Н.Казаков, С.Л.Кораблева,
А.М.Леушин, Г.М.Сафиуллин, Ж.С.Яковлева*

Казанский государственный университет

Поступила в Редакцию 6 июля 1994 г.

Представлены результаты исследования люминесценции ионов неодима в кристалле KMgF_3 . Сложный спектр варьированием условий выращивания образцов и использованием фазовой методики разделен на три различных спектра. Один из них связывается с люминесценцией ионов Nd^{3+} , занимающих в решетке октаэдрические узлы катиона Mg^{2+} . Второй спектр интерпретируется как спектр ионов Nd^{3+} , находящихся в позиции катионов K^+ , окруженных двенадцатью лигандами F^- . Третий спектр приписывается ионам Nd^{3+} , входящим в небольшие фазовые образования NdF_3 , равномерно распределенные по всему образцу. При облучении кристаллов рентгеновскими лучами все три типа спектров пропадают и появляется новый спектр, который отождествляется с внутриконтинуальными $f-f$ -переходами ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_J$ ионов Nd^{2+} .

Кристаллы двойных фторидов ($\text{Me}^+\text{Me}^{2+}\text{F}_3$) со структурой типа перовскита по своему строению сложнее, чем, например, широко используемые матрицы гомологического ряда флюорита [1,2]. Однако нередко имеющая у них место столь же высокая кубическая симметрия и еще большее многообразие физико-химических свойств делают изучение примесных кристаллов двойных фторидов не менее интересным как с теоретической, так и с практической точки зрения.

К настоящему времени наиболее исследованы и широко используются кристаллы KMgF_3 и KZnF_3 , активированные ионами элементов группы железа [1,2]. Близость ионных радиусов замещаемых ионов Mg^{2+} и Zn^{2+} и ионов V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} позволяет последним легко и в достаточном количестве входить в кристаллическую основу.

Использование редкоземельных (РЗ) элементов в качестве зондов позволяет получать более детальную информацию о структуре кристалла и характере взаимодействий в нем. И в этом отношении матрицы перовскитов (наряду, пожалуй, только с гранатами [3]) представляют принципиальную возможность изучать поведение РЗ ионов, находящихся в двух различных позициях в кристалле: либо в узлах a -типа в окружении октаэдра шести ионов F^- либо в узлах b -типа в координации двенадцати таких же лигандов. Реальное использование этой возможности позволило бы, помимо изучения различных моделей

примесных центров, внести посильный вклад в анализ активно дискутируемых в последние годы общих структурно-чувствительных закономерностей РЗ ряда, таких как f -вырождение иттербиевой подгруппы. «тетрадный» или «дубль-дубль» эффекты и т.п. [4].

Однако внедрение РЗ ионов в структуры перовскитов затруднено, с одной стороны, существенным различием размеров РЗ ионов и катионов решетки, с другой — гетеровалентностью замещения. В силу этого РЗ ионы в кристаллы перовскитов входят лишь в небольших концентрациях. Поэтому выполненные к настоящему времени исследования производились в основном методом ЭПР, и главным образом изучались ионы иттербиевой подгруппы [5–7]. Совсем недавно появились сообщения о наблюдении спектров ЭПР ионов Ce^{3+} [8], Sm^{3+} [9] и Nd^{3+} [10].

Методами оптической спектроскопии достаточно подробно были исследованы лишь центры ионов Eu^{2+} и Gd^{3+} в кристаллах $KMgF_3$, $KZnF_3$, $NaMgF_3$ и $LiBaF_3$ [6, 11–13] и ионов Yb^{3+} в $KMgF_3$ и $KZnF_3$ [14]. В работе [5] на примере иона Eu^{3+} , внедренного в антиферромагнитную решетку $KMnF_3$, изучалось влияние магнитного упорядочения на оптические спектры и процесс передачи энергии от ионов основы Mn^{2+} к люминесцирующему центру.

Для примесных ионов цериевой подгруппы имеется сообщение о люминесценции и поглощении в возбужденном состоянии ионов Sm^{2+} в кристаллах $KMgF_3$ и $NaMgF_3$ [16], а также предварительные результаты наших исследований спектров люминесценции ионов неодима в кристаллах $KMgF_3$ и $KZnF_3$ [10].

При изучении новой матрицы в первую очередь необходимо выяснить физико-химические условия образования примесных центров и их структуру. Для этого наиболее удобным активатором являются ионы неодима благодаря их сильной кристаллохимической нестабильности и связанной с ней способностью образовывать максимальное число центров с различной координацией [17].

Цель данной работы — представить более детальную экспериментальную информацию о наблюдавшихся спектрах люминесценции ионов неодима в кристалле $KMgF_3$, а также обсудить те выводы, которые из этих результатов могут вытекать.

1. Экспериментальные результаты

Кристаллы $KMgF_3$ выращивались со скоростью кристаллизации $2 \div 5$ mm/h методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере или в атмосфере особо чистого аргона. Температурный градиент в зоне роста составлял $50 \div 60^\circ C/mm$ при температуре $1100^\circ C$ в «горячей» зоне. Активация осуществлялась введением 1 mol.% NdF_3 или Nd_2O_3 в шихту, представляющую собой стехиометрическую смесь KF (KHF) и MgF_2 . Для улучшения оптических свойств кристаллов проводилось дополнительное фторирование среды сжиганием тефлона.

Спектры люминесценции снимались на автоматизированном спектрометре, собранном на базе магистрально-модульного измерительно-вычислительного комплекса и светосильного монохроматора МДР-2

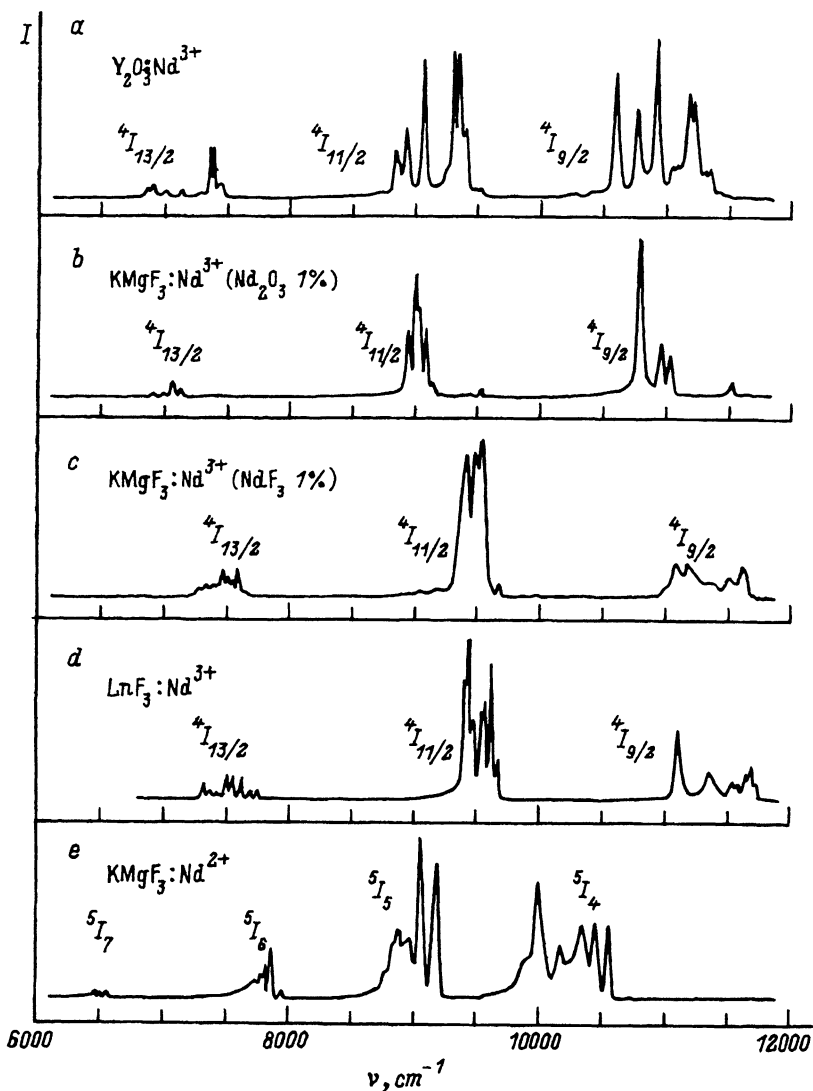


Рис. 1. Спектры люминесценции при температуре 77 К ионов неодима различной валентности: ионов Nd^{3+} на переходах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ в кристаллах: Y_2O_3 (a), $\text{KMgF}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3$ (b), $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ (c), LnF_3 (d), ионов Nd^{2+} на переходах ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_J$ в облученном рентгеновскими лучами кристалле $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ (e). Здесь и далее по оси ординат I — интенсивность.

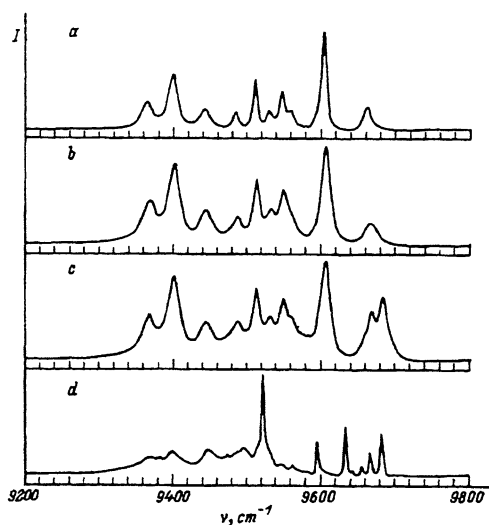


Рис. 2. Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} (переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) при температуре 77 К в кристалле NdF_3 (а), фазы NdF_3 в кристалле $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ (б), в кристалле $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ (с), при температуре 4 К в кристалле $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ (д).

(решетки 600 и 300 штрихов/мм с обратной линейной дисперсией 4 и 8 nm/mm соответственно). В качестве фотоприемников использовались охлаждаемый фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62 ($\lambda \leq 1.2 \mu\text{m}$) и фотоспротивление ФР-1 ($\lambda \leq 2.5 \mu\text{m}$).

Люминесценция возбуждалась аргоновым лазером ($\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$, $P \approx 300 \text{ mW}$), а спектры центров, различающиеся временами жизни люминесцирующего уровня, разделялись нулевой фазовой методикой [18].

В кристаллах KMgF_3 , активированных ионами неодима, в ближней ИК области наблюдалась сложная по структуре люминесценция, которую удалось разделить на четыре различных спектра (рис. 1, б, с, е и 2, б), изменяя условия выращивания кристаллов и используя фазовую методику и рентгеновское облучение.

Один из этих спектров (спектр центров типа I на рис. 1, б) наблюдается преимущественно в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3$, выращенных в инертной атмосфере. Он состоит из трех групп линий, центры тяжести которых близки к центрам тяжести переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ионов Nd^{3+} в кристалле Y_2O_3 (рис. 1, а).

Второй спектр (центры типов II и III на рис. 1, с и 2, с) преобладает в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$, выращенных в атмосфере фтора, и также состоит из трех групп линий. Их положения соответствуют положениям переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ионов Nd^{3+} в спектрах люминесценции многих фторидных соединений, например в LaF_3 (рис. 1, д).

Третий спектр (спектр центров типа III на рис. 2, б), аналогичный спектру люминесценции монокристалла NdF_3 (рис. 2, а), выделен фазовой методикой в спектрах кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ при температурах 300 и 77 К.

Этот же спектр, но менее интенсивный наблюдался и в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3$.

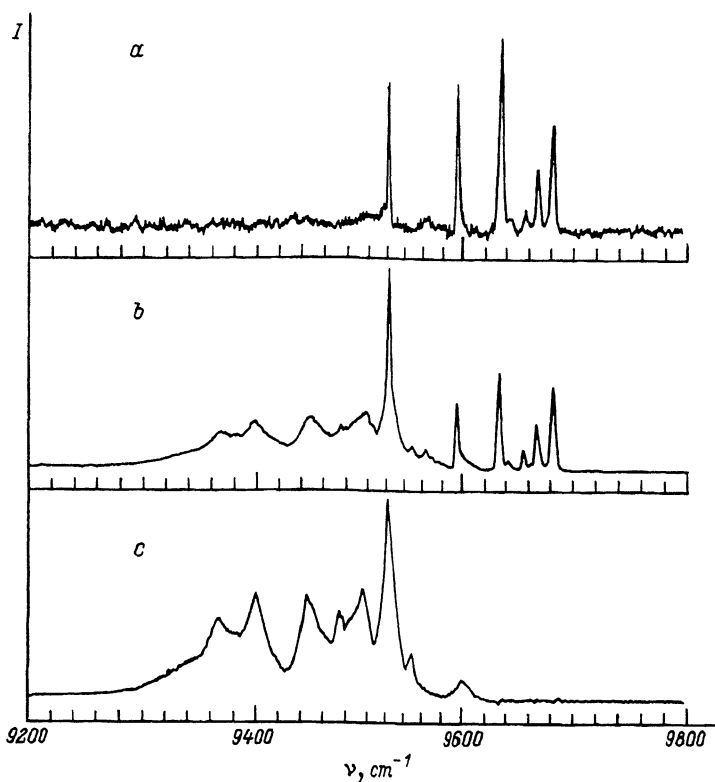


Рис. 3. Спектры люминесценции при 4.2 К ионов Nd^{3+} (переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) в кристалле $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ «долгоживущих» (а), «короткоживущих» центров (с) и их суммарный спектр (b).

При охлаждении кристаллов до 4 К второй спектр существенно меняется (рис. 2, d). Это изменение невозможно объяснить одним перераспределением населенностей штарковских компонент люминесцирующего уровня. Скорее всего оно связано с усилением линий центров типа II (рис. 3, b), которые фазовой методикой удалось разделить на две группы центров: «коротко-» (рис. 3, c) и «долгоживущие» (рис. 3, a), отличающиеся временами жизни возбужденных состояний ${}^4F_{3/2}$, значениями штарковских расщеплений J -уровней и энергиями центров тяжести переходов.

Четвертый спектр (спектр центров типа IV на рис. 1, e), состоящий из четырех групп линий, преобладает в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Nd}^{3+}$, облученных рентгеновскими лучами. При этом спектры центров типов I, II и III исчезают и дополнительно появляются хорошо известные полосы центров окраски [19]. Спектр центров типа IV мы интерпретировали как обусловленный внутриконтинуальными $f-f$ -переходами ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_J$ иона Nd^{2+} [10].

Структура спектра типа I (рис. 1, b) более проста, чем типа II: число линий в каждом из переходов не превышает значений $(2J+1)$ и фазовой методикой не обнаружены центры, отличающиеся временами жизни

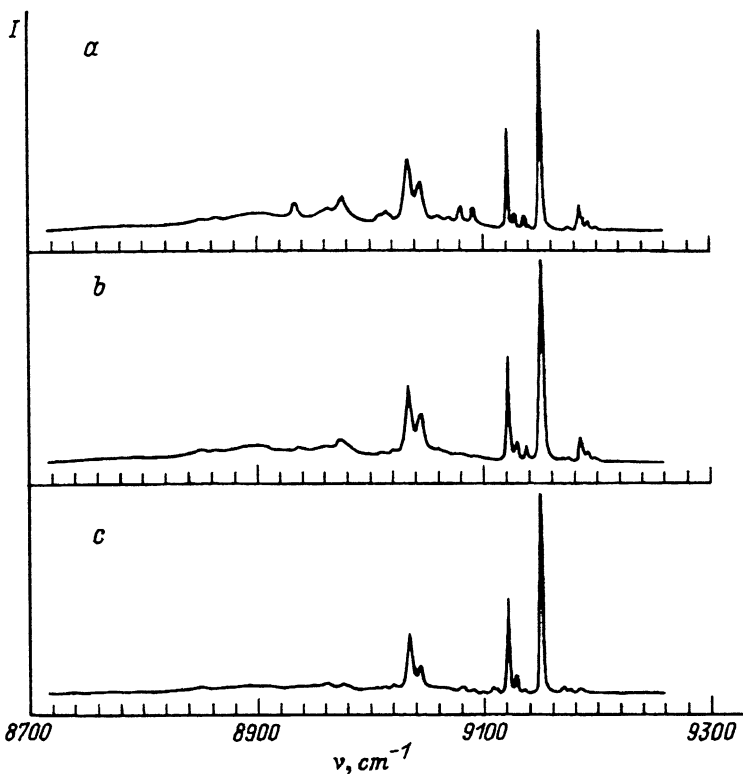


Рис. 4. Спектры люминесценции при 4.2 К ионов Nd^{2+} (переход ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_5$) в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3$ (a,b), $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$ (c), облученных рентгеновскими лучами на установке УРС-2.0 (вольфрамовый катод; анодное напряжение — 55 kV, ток — 10 mA) в течение двух (a) и одного часа (b,c).

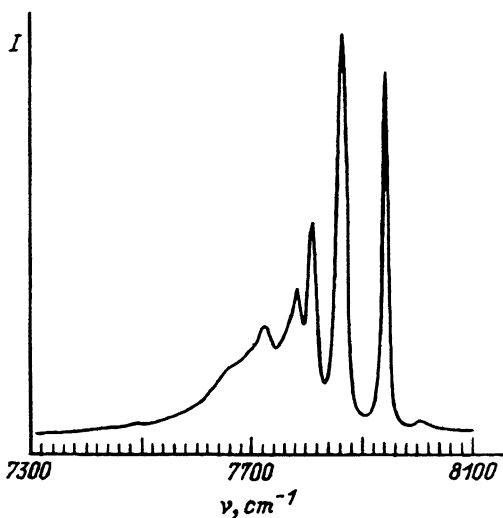


Рис. 5. Спектр люминесценции при температуре 77 К иона Nd^{2+} (переход ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_6$) в кристалле $\text{KMgF}_3:\text{NdF}_3$, облученном рентгеновскими лучами в течение часа.

возбужденных состояний. Ранее [10] мы предположили, что этот спектр люминесценции соответствует переходам ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_J$ ионов Nd^{4+} . Однако сравнение относительных интенсивностей $J-J$ -переходов с теоретически вычисленными значениями для иона Nd^{4+} и более тщательное сопоставление наблюдаемых частот переходов с соответствующими энергиями J -уровней ионов Nd^{4+} в свободном состоянии и ионов Nd^{4+} в стеклах [20,21] дают основание утверждать, что сделанное в [10] предположение неверно.

Близость центров тяжести переходов спектра типа I к центрам тяжести переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ионов Nd^{3+} в кристалле Y_2O_3 (рис. 1, *a, b*) позволяет предположить, что спектр, изображенный на рис. 1, *b*, скорее всего обязан своим появлением ионам Nd^{3+} , оказавшимся в матрице $KMgF_3$ в необычных, сильно возмущенных кристаллических позициях.

Спектр люминесценции ионов Nd^{2+} (спектр центров типа IV) в образцах, выращенных в атмосфере фтора (рис. 4, *c*), слабо зависит от дозы облучения: спектры люминесценции кристаллов, облученных в течение часа и пяти минут, почти не отличаются друг от друга.

В кристаллах же $KMgF_3:Nd_2O_3$, выращенных в инертной атмосфере, наоборот, спектр люминесценции заметно зависит от дозы облучения: с увеличением длительности облучения в спектре появляются дополнительные линии (рис. 4, *a, b*). Их число и интенсивность меняется от перехода к переходу и, например, на переходе ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_6$ они почти не видны (рис. 5). Количество наблюдаемых штарковских компонент, составляющих структуру спектра этого перехода (шесть линий), позволяет заключить, что в обоих типах кристаллов люминесценция центров типа IV в основном обусловлена центрами кубической симметрии. Дополнительные слабые линии своим происхождением обязаны, по-видимому, низкосимметричным центрам ионов Nd^{2+} .

Следует также отметить, что вид спектров центров типа IV кристаллов $KMgF_3:NdF_3$ и $KMgF_3:Nd_2O_3$ почти не меняется при переходе от азотных к гелиевым температурам. Поэтому можно предположить, что терм 5F_1 либо вообще не расщеплен, либо его расщепление столь велико, что даже при температуре 77 К заселена только одна из его компонент.

2. Обсуждение результатов

Наличие в люминесценции кристаллов $KMgF_3:NdF_3$ линий спектра центров типа III, характерных для монокристаллов NdF_3 , не является удивительным, если иметь в виду, что нередко при кристаллизации сложных соединений из расплава происходит выпадение той или иной второй фазы. Причины этого явления наиболее полно исследованы для грантов и алюминатов [22]; для кристаллов типа перовскитов их еще предстоит понять. Пока же из наших экспериментов можно заключить, что фаза NdF_3 распределена более или менее равномерно по всему кристаллу и, по-видимому, входит в него в виде небольших объемных дефектов, присутствие которых не ухудшает оптических свойств образца.

Усиление линий центров типа II в спектре кристаллов $KMgF_3:NdF_3$ при понижении температуры до 4 К можно попытаться объяснить, если предположить, что между люминесцирующими уровнями ионов Nd^{3+} ,

образующих эти центры, и уровнями ионов Nd^{3+} , входящих в фазу NdF_3 , устанавливается термическое равновесие. Это, в свою очередь, возможно при наличии эффективного взаимодействия между двумя типами ионов Nd^{3+} . Такая возможность может реализоваться, например, если центры типа II располагаются в кристалле по соседству, быть может, на границах объемных фазовых дефектов. В пользу такой гипотезы свидетельствует также тот факт, что спектры люминесценции центров типа II обнаруживаются только в тех образцах, в которых видна и люминесценция фазы NdF_3 .

В таком случае структура центров типа II должна быть близка к структуре центров фазы NdF_3 . Если обратить внимание на то, что в кристалле NdF_3 координационный полиэдр иона Nd^{3+} образован одиннадцатью ионами фтора F^- [23], можно высказать предположение, что центры типа II образуются путем замещения ионом Nd^{3+} одновалентного катиона K^+ , окруженного двенадцатью лигандами F^- . Схожесть центров по структуре и близость в них межатомных расстояний $Nd^{3+}-F^-$ (порядка 2.6 Å в NdF_3 [23] и 2.8 Å в $KMgF_3$ [5,19]), возможно, и делают спектры люминесценции в изоструктурном с NdF_3 кристалле LnF_3 и спектры типа II (рис. 1, c, d) похожими друг на друга. Обнаруженные «долго-» и «короткоживущие» центры типа II, скорее всего, являются центрами различной симметрии и обязаны своим появлением разным способам компенсации избыточного заряда.

Соответствие центров тяжести переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ионов Nd^{3+} в спектре типа I и в кристалле Y_2O_3 свидетельствует о том, что в образовании центров типа I каким-то образом участвует кислород. Достаточно большая величина штарковского расщепления уровней 4I_J , на которые осуществляется люминесцентный переход, дает основание предположить, что центры типа I, быть может, соответствуют ионам Nd^{3+} , занимающим в решетке $KMgF_3$ октаэдрические узлы. В силу того что среднее расстояние $Nd^{3+}-O^{2-}$ в кристалле Y_2O_3 равно 2.27 Å [24], а расстояние $Mg^{2+}-F^-$ в матрице $KMgF_3$ составляет приблизительно 2 Å, замещение одного иона F^- на ион O^{2-} может оказаться достаточным, чтобы сформировать наблюдаемый центр.

В пользу правильности предположения о том, что спектр центров типа IV принадлежит внутриконтинуальным $f-f$ -переходам ${}^5F_1 \rightarrow {}^5I_J$ ионов Nd^{2+} , свидетельствует не только его корреляция со схемой уровней энергии изоэлектронного иона Pm^{3+} [25,26], исправленной на изменение порядкового номера элемента и валентности иона [27], но также и согласие теоретически вычисленных относительных интенсивностей $J-J$ -переходов с наблюдаемыми экспериментально.

К сожалению, у нас пока нет оснований высказать какие-либо предположения относительно позиций, которые ионы Nd^{2+} занимают в решетке $KMgF_3$. Тем не менее следует сказать, что расчеты штарковской структуры уровней 5I_J и 5F_1 , выполненные с потенциалом кристаллического поля тригональной симметрии ионов Yb^{3+} , занимающих в кристалле $KMgF_3$ октаэдрические узлы [14], в общих чертах не противоречат экспериментальным спектрам типа IV.

Авторы благодарят В.А.Латышова за помощь в проведении экспериментов и В.Ф.Беспалова за выполнение некоторых расчетов.

- [1] Гугель В.М. Люминофоры для электровакуумной промышленности. М.: Энергия, 1967. 343 с.
- [2] Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989. 270 с.
- [3] Ашуров М.Х., Воронько Ю.К., Осико В.В., Соболев А.А. // Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1978. С. 71-83.
- [4] Бандуркин Г.А., Джурицкий Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [5] Abraham M.M., Finch C.B., Kolopus J.L., Lewis J.T. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 9. P. 2855-2864.
- [6] Альтшулер Н.С., Ивойлова Э.Х., Ливанова Л.Д., Степанов В.Г., Столов А.Л. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 2958-2962.
- [7] Фалин М.Л., Зарипов М.М., Леушин А.М., Ибрагимов И.Р. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2814-2817.
- [8] Ибрагимов И.Р., Фазлижанов И.И., Фалин М.Л., Уланов В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 10. С. 3261-3264.
- [9] Абдулсабиров Р.Ю., Кораблева С.Л., Фалин М.Л. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 4. С. 1105-1106.
- [10] Abdulsabirov R.Yu., Falin M.L., Fazlizhanov I.I., Kazakov B.N., Korableva S.L., Ibragimov I.R., Safullin G.M., Yakovleva Zh.S. // Appl. Magn. Res. 1993. N 5. P. 377-385.
- [11] Бодруг С.Н., Валяшко-Е.Г., Медникова В.Н., Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К. // Спектроскопия кристаллов. Л., 1978. С. 201-205.
- [12] Альтшулер Н.С., Ивойлова Э.Х., Столов А.Л. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 8. С. 2407-2411.
- [13] Альтшулер Н.С., Кораблева С.Л., Ливанова Л.Д., Столов А.Л. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3231-3234.
- [14] Antipin A.A., Vinokurov A.V., Davydova M.P., Korableva S.L., Stolov A.L., Fedii A.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1977. V. 81. N 1. P. 287-293.
- [15] Hirano M., Shionoya S. // J. Phys. Soc. Jap. 1970. V. 28. N 4. P. 926-934.
- [16] Бодруг С.Н., Тимошенко В.А. // ЖПС. 1970. Т. 22. N 1. С. 117-120.
- [17] Джурицкий Б.Ф., Бандуркин Г.А. // Спектроскопия кристаллов. Л., 1978. С. 7-11.
- [18] Казаков Б.Н., Сафиуллин Г.М., Соловаров Н.К. // ПТЭ. 1993. № 3. С. 156-161.
- [19] Riley C.R., Sibley W.A. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 6. P. 2789-2798.
- [20] Varga L.P., Asprey L.B. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. N 1. P. 139-146.
- [21] Varga L.P., Asprey L.B. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 10. P. 4674-4679.
- [22] Петросян А.Г. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 235-256.
- [23] Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294-300.
- [24] Нараи-Сабо И., Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.
- [25] Baer W., Conway J.G., Davis S.P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N 5. P. 2294-2302.
- [26] Carnall W.T., Crosswhite Hannah, Crosswhite H.M., Conway J.G. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. N 9. P. 3582-3591.
- [27] Феофилов П.П. // Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1966. С. 87-98.