

Лазерная спектроскопия кубического центра Eu^{3+} в объемном монокристалле CaF_2

© С.В. Гастев, J.K. Choi*, R.J. Reeves*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

* University of Canterbury,
Christchurch, New Zealand

E-mail: Gastev@fl.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 17 апреля 2008 г.)

Оптические переходы ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, \dots, 6$) кубического центра Eu^{3+} в CaF_2 исследованы с помощью регистрации комбинированных спектров возбуждения и фотолюминесценции при различных временных задержках после окончания импульса возбуждения. Определены энергии штарковских подуровней основного состояния 7F_J .

Работа поддержана программами Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ и ОФН5 РАН „Новые материалы и структуры“, а также программой Института перспективных материалов и нанотехнологий им. А. Макдармида (Новая Зеландия) (the MacDiarmid institute for advanced materials and nanotechnology).

PACS: 76.30.Kg, 78.20.-c

1. Введение

Как известно, редкоземельные ионы (РЗИ) Eu^{3+} обладают довольно простой системой энергетических уровней незавершенной $4f^6$ -электронной оболочки, что в значительной мере определило их популярность в начальный период исследований спектров РЗИ в кристаллических матрицах. Многообразие различных типов центров Eu^{3+} в матрицах флюоритов MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) обусловлено химической природой и расположением иона-компенсатора избыточного электрического заряда трехвалентного РЗИ, замещающего катионы металла основной решетки. В случае удаленного расположения иона-компенсатора относительно Eu^{3+} он оказывается в решетке флюорита в высоко-симметричном кубическом окружении (O_h). Впервые существование кубического центра Eu^{3+} в CaF_2 было установлено в работе Захарчени и Русанова [1] при изучении зеемановского расщепления магнитно-дипольных переходов ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в примесном Eu^{3+} .

Создание перестраиваемых лазеров и появление метода лазерной спектроскопии примесных центров обеспечило значительный прогресс в изучении их свойств.

Уже в первых исследованиях $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ [2,3], выполненных с применением этого метода, было продемонстрировано образование в процессе роста кристалла различных одиночных ($A(C_{4v})$ и $O(O_h)$) и бинарных кластерных (R и Q) центров Eu^{3+} в CaF_2 . Возможность селективного возбуждения выделенного центра Eu^{3+} позволила идентифицировать и с высокой точностью определить значения энергий основных оптических переходов ${}^7F_J \leftrightarrow {}^5D_J$. Следует, однако, отметить, что энергетическая структура основного 7F_J -состояния кубического центра до настоящего времени известна очень неполно по сравнению

с $A(C_{4v})$ -, R - и Q -центрами Eu^{3+} в CaF_2 [4]. Установлены энергетические положения терма 7F_J только для $J = 0, 1, 2$, положения триплетных уровней T_{1g} и T_{2g} для $J = 3$ (A_{1g} не определен) и одного (T_{1g}) из четырех для $J = 4$ [5]. Наш интерес к энергетической структуре этого центра обусловлен его эффективным проявлением в эпитаксиальных сверхрешетках $\text{CaF}_2:\text{Eu}-\text{CdF}_2$, в которых центр Eu^{3+} с удаленным компенсатором избыточного электрического заряда образуется в результате спонтанного туннелирования электрона из возбужденного состояния $4f^65d$ иона Eu^{2+} , расположенного вблизи интерфейса $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$, в зону проводимости соседнего слоя CdF_2 [6,7].

2. Методика эксперимента

Оптические измерения комбинированных спектров возбуждения и фотолюминесценции (КСВЛ)¹ были выполнены в лаборатории лазерной спектроскопии факультета физики и астрономии университета провинции Кентерберри (г. Крайсчёрч, Новая Зеландия). Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось перестраиваемым лазером Spectra-Physics-375 с красителем Pyromethene 546 в области $\lambda = 525 \text{ nm}$, накачиваемым мощным аргоновым лазером Spectra-Physics (2045E) с $\lambda = 488 \text{ nm}$. Выходная мощность возбуждающего света стабилизировалась на уровне 20–30 mW. Сканирование длины волны возбуждающего света производилось управляемым компьютером шаговым двигателем путем перемещения интерференционных фильтров лазерного резонатора. Изменению длины волны на 0.1 nm соответствовало около 50 шагов двигателя,

¹ По английски метод называется combined excitation and emission spectroscopy (CEES).

отсюда усредненный шаг перестройки частоты генерации равен 0.07 cm^{-1} . Контроль длины волны возбуждения и регистрация спектра ФЛ производились с помощью спектрометра с фокусным расстоянием около 0.3 m и относительным отверстием 1:5 на ПЗС-матрице (CCD камера Jobin Yvon 1024), охлаждаемой жидким азотом. Профильные спектральные решетки 1800 и 300 штрихов на миллиметр позволяли одновременно регистрировать участки спектров протяженностью 30 и 180 nm соответственно, что при ширине входной щели 0.1 mm обеспечивало погрешность измерений не более 1 и 7 cm^{-1} соответственно на ячейку (пиксель) ПЗС-матрицы. Калибровка и спектральная нелинейность диапазона в 30 nm корректировалась нами путем регистрации стандартных спектров газоразрядных аргоновой, неоновой и ртутной ламп. Спектры ФЛ регистрировались с определяемой частотой вращения диска модулятора задержкой во времени относительно момента окончания возбуждения с помощью специального механического модулятора (фосфороскопа) в диапазоне 0.05–10 ms.

Результаты измерений записывались в виде двумерной матрицы, каждый столбец которой соответствует записи спектра ФЛ при фиксированном значении энергии возбуждающего света, определяемой номером шага лазера, указанным в первой ячейке столбца матрицы. В графическом виде на плоскости результаты удобно представлять в системе прямоугольных координат, отображая по оси абсцисс частоту (длину волны) ФЛ-переходов, а по оси ординат — частоту (длину волны) возбуждающего света. Интенсивность сигнала обозначается разными цветами или градациями серого в черно-белом варианте диаграммы. При этом контурные линии на диаграмме соответствуют сигналам ФЛ одинаковой интенсивности. Такое представление КСВЛ позволяет однозначно выделить переходы только одного типа центра ФЛ среди других, близко расположенных по энергии возбуждающего света. Спектры ФЛ в традиционном графическом представлении с улучшенным соотношением сигнал/шум (по сравнению с однократным измерением) выделяются из матрицы усреднением данных нескольких строк, соответствующих максимальному значению интенсивности пиков ФЛ. Поскольку полуширина перехода возбуждения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ кубического центра Eu^{3+} в нашем образце составляет $\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$, усреднение производилось по 4–5 столбцам матрицы.

Дополнительную возможность разделения типов центров ФЛ дает нам метод регистрации КСВЛ с задержкой во времени. Как показано в [2], разные центры демонстрируют, как правило, и различные значения времени жизни ФЛ. Наряду с этим данный метод позволяет для одного центра выделить переходы из разных возбужденных состояний (для Eu^{3+} переходы с уровней 5D_1 и 5D_0). Это особенно важно в области спектра, где переходы близки по энергиям.

Образец монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ (0.05 mol.%) толщиной около 1 mm с размерами $4 \times 5 \text{ mm}$ крепился на хладопроводе гелиевого криостата (Oxford Microstat); все измерения проводились при $T = 5 \text{ K}$.

При освещении ультрафиолетовым светом образец демонстрировал яркое характерное свечение ионов Eu^{2+} , свидетельствующее о большой доле ионов европия в двухвалентном состоянии.

3. Результаты и обсуждение

Оптические переходы в $4f$ -оболочке РЗИ возможны только в магнитно-дипольном приближении. Характеры (мультипольности) переходов между интересующими нас уровнями иона Eu^{3+} представлены в табл. 1 в соответствии с [8]. Электродипольность возникает за счет „подмешивания“ волновых функций межконфигурационных $f-d$ -состояний и усиливается при поляризации иона Eu^{3+} несимметричным полем иона-компенсатора или лигандов локального окружения.

Штарковские подуровни 7F_J кубического O -центра Eu^{3+} в CaF_2 с установленными к настоящему времени значениями энергетического положения (последний столбец в табл. 2) соответствуют относительно интенсивным линиям спектра ФЛ. При этом по оценке [2] около 90% энергии излучения приходится на переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Поскольку целью настоящей работы является определение энергий других подуровней, соответствующих переходам слабой интенсивности, сильные линии спектров ФЛ на рисунках и диаграммах обрезаны сверху.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ O -центра с временными задержками 0.05 и 1.8 ms и их разность в широком энергетическом диапазоне от $12\,200$ до $19\,100 \text{ cm}^{-1}$. Вследствие релаксационного перехода ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ время жизни переходов ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ в кубическом центре ($\tau \approx 1 \text{ ms}$) существенно короче времени жизни переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($\tau \approx 10 \text{ ms}$) [2]. Поэтому задержка в 1.8 ms подавляет интенсивность ФЛ-переходов ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ примерно на порядок и почти не изменяет ее для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Таким образом, разностный

Таблица 1. Мультипольность переходов ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ [8]

Терм	5D_0	5D_1	5D_2	5D_3
7F_0	—	MD	ED	ED
7F_1	MD	ED \gg MD	MD, ED	ED
7F_2	ED	MD \gg ED	MD, ED	MD, ED
7F_3	—	ED	MD, ED	MD, ED
7F_4	ED	ED	ED	MD, ED
7F_5	—	ED	ED	ED
7F_6	ED	ED	ED	ED

Примечание. MD — магнитный дипольный, ED — электрический дипольный переход, прочерк означает, что переход запрещен.

Таблица 2. Энергии переходов и уровней основного состояния кубического центра Eu^{3+} в объемном монокристалле CaF_2 при $T = 5 \text{ K}$

Значения J для уровней 7F_J	Неприводимые представления кубического центра [9]	Частота оптического перехода в вакууме, cm^{-1}		Положения штарковских подуровней относительно уровня 7F_0 , cm^{-1}		
		с уровня 5D_1	с уровня 5D_0 (17274 ± 5)	Наст. раб. ${}^5D_1/{}^5D_0$	Теоретический расчет [9]	[5] (77 K)
0	A_{1g}	19030	—	0	0	0
1	T_{1g}	—	16937	337	352	339
2	T_{2g}	18217	16464	813/810	797	812
	E_g	17688	—	1342	1356	1339
3	T_{1g}	17171	15418	1859/1856	1882	1856
	T_{2g}	17060	15308	1970/1966	2018	1968
	A_{2g}	16922	15168	2108/2106	2210	—
4	A_{1g}	16185	14429	2845/2845	2398	—
	T_{1g}	—	14395	2879	2899	2884
	T_{2g}	16006	14255	3024/3019	3178	—
	E_g	15796	—	3234	3183	—
5	T_{2g}	15237	—	3793	3829	—
	T_{1g}	—	13341	3933	4027	—
	E_g	—	13246	4028	4255	—
	T_{1g}	14592	—	4438	4256	—
6	A_{1g}	—	12354	4920	5047	—
	T_{1g}	—	12328	4946	5112	—
	T_{2g}	—	12230	5044	5158	—
	A_{2g}	13968	—	5062	5351	—
	T_{2g}	—	12090	5184	5358	—
	E_g	13319	—	5411	5361	—

сигнал позволяет выделить переходы ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ более отчетливо. В частности, между известными переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4(T_{1g})$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3(T_{1g})$ ясно выделяется переход „горячей“ ФЛ ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_5$.

Разность энергий уровней возбужденных состояний 5D_1 и 5D_0 $\Delta = 1755 \text{ cm}^{-1}$ [5] отмечена на рис. 1 прямым горизонтальным отрезком, обозначающим положение пиков ФЛ-переходов на один и тот же уровень основного состояния 7F_J с различных возбужденных состояний 5D_J (с 5D_1 — справа, с 5D_0 — слева). Саму величину Δ по данному спектру можно определить, только принимая во внимание вибронные пики ФЛ. Как отмечено в [2], пик около 16500 cm^{-1} является вибронным спутником перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(T_{1g})$ с энергией стока сдвига $\hbar\omega = 360 \text{ cm}^{-1}$; соответствующий энергетический промежуток на рис. 1 отмечен волнистым отрезком. Подобные вибронные спутники имеются и у других электронных переходов, при этом иногда сами электронные переходы в спектре не проявляются (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1(T_{1g})$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2(T_{2g})$, $\rightarrow {}^7F_2(E_g)$). Определив из анализа спектров, записанных с разрешением $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, значение энергии вибронного колебания для переходов ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0(A_{1g})$ и ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2(T_{2g})$ $\hbar\omega' = 353 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, вычислив энергию перехода

${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1(T_{1g})$ (18693 cm^{-1}) и зная энергию перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(T_{1g})$ (16937 cm^{-1}), мы получили значение $\Delta = 1756 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Поскольку целью настоящей работы является определение энергетической структуры 7F_J уровней, вибронные переходы не включены в табл. 2.

Из диаграммы КСВЛ (рис. 2) видно, что энергия возбуждения для максимума пика при 14817 cm^{-1} , отмеченного на рис. 1 буквой X, отличается от соседних пиков примерно той же интенсивности, положение максимумов которых точно соответствует пику ФЛ-перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4(T_{1g})$ (14395 cm^{-1}). Возможно, данный пик относится к некоторому другому центру ФЛ. При дальнейшем изучении участков спектра (рис. 1) с высоким спектральным разрешением мы не связывали пики, у которых рисунок контурных линий на диаграммах КСВЛ отличался от рисунка уже установленных пиков O-центра, с этим центром. Наиболее интенсивный на рис. 2 пик ФЛ перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4(T_{1g})$ „обрезан“ на середине его интенсивности (белое пятно на спектре, соответствующее интенсивности 700 arb. units). Видно, что вертикальный размер пятна соответствует четырем шагам возбуждающего света, поэтому усреднение по четырем столбцам матрицы спектра рис. 1 вполне оправдано.

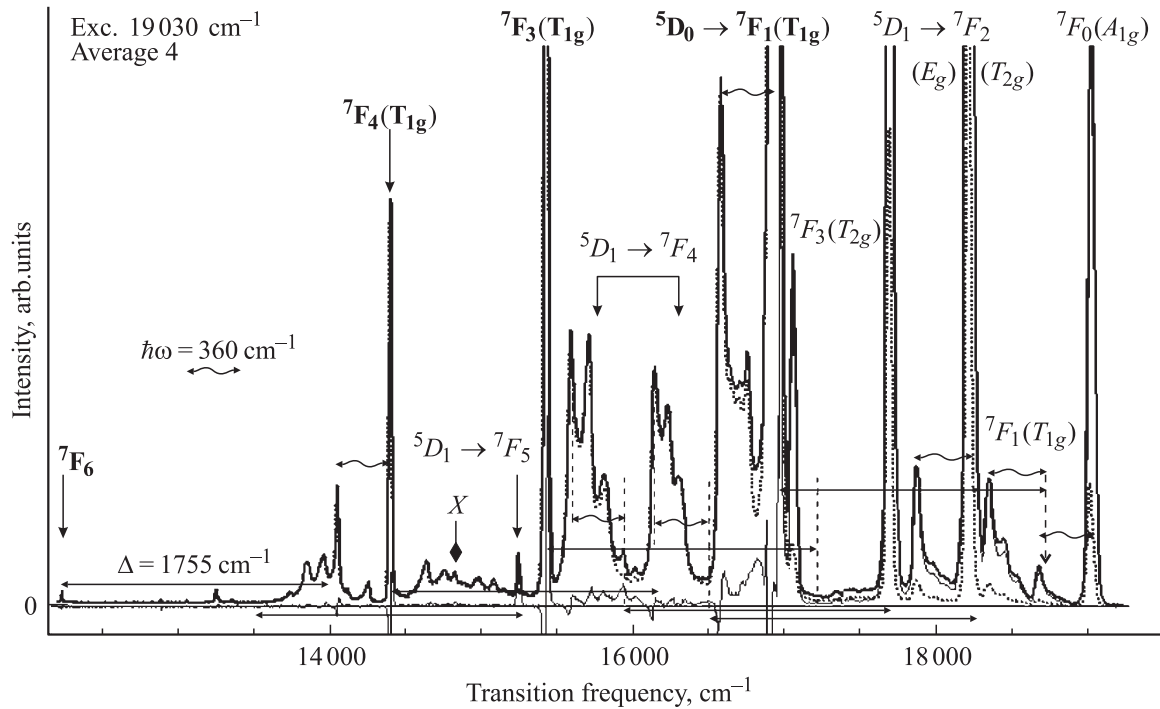


Рис. 1. Спектры ФЛ кубического центра Eu^{3+} в объемном монокристалле CaF_2 с задержкой времени регистрации 0.05 (жирная сплошная линия) и 1.8 ms (пунктир) и их разность (тонкая сплошная линия) при $T = 5$ К. Пики переходов с уровня 5D_0 отмечены жирным шрифтом. Горизонтальные прямые отрезки обозначают разность энергий возбужденных состояний 5D_1 и 5D_0 (Δ), волнообразные — энергию вибронного колебания ($\hbar\omega = 355 \text{ cm}^{-1}$).

Было проведено детальное рассмотрение спектра O -центра для всей области переходов ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, \dots, 6$) с использованием решетки 1800 штрихов на миллиметр ($1 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$), результаты которого приведены далее для случая переходов ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_4$. Соответствующие участки спектров представлены на рис. 3, *a* и *b*.

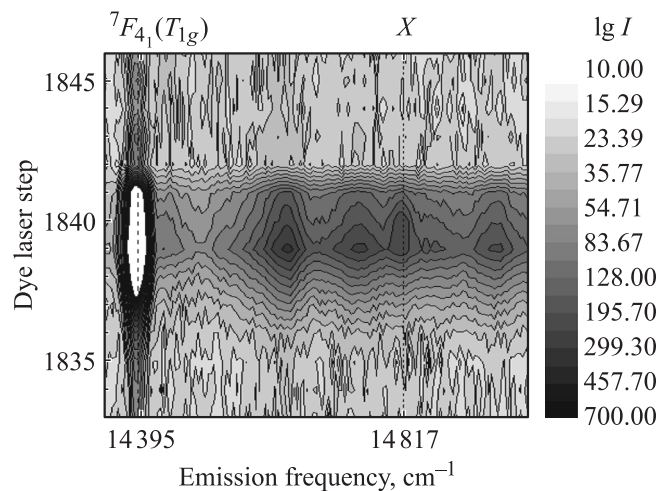


Рис. 2. Контурное представление КСВЛ кубического центра европия в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4(T_{1g})$ в логарифмической шкале интенсивности с задержкой времени регистрации 0.05 ms при 5 К. Положение не соответствующего кубическому центру пика отмечено буквой X.

На рис. 3, *a* вполне отчетливо видны четыре короткоживущих пика ФЛ, соответствующие переходам с возбуждаемого уровня 5D_1 (отмечены стрелками с раскрытыми наконечниками). Однако ни один из них не соответствует переходу на определенный ранее уровень ${}^7F_4(T_{1g})$ (положение пика ФЛ, отвечающего этому уровню, показано на рис. 3, *a* штриховой стрелкой). На рис. 3, *b* этому переходу соответствует интенсивный пик 14395 cm^{-1} . При этом на обоих рисунках отчетливо наблюдаются пики ФЛ, отстоящие от рассматриваемых пиков на энергию вибронного колебания. Аналогичная ситуация яркого проявления вибронного повторения при отсутствии ФЛ электронного перехода имеет место в области спектра, показанной на рис. 3, *a*, и для долгоживущего перехода ${}^5D_0 \rightarrow F_2(E_g)$. На обоих спектрах хорошо видны пики, соответствующие штарковским подуровням ${}^7F_4(A_{1g})$ и (T_{2g}) . Отчетливо выделяющийся на верхнем спектре пик перехода ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4(E_g)$ не различим среди пиков центра X.

Идентификация подуровней переходов выбрана нами в соответствии с результатами расчета их энергетических положений, сделанного в [9] в модели обменных электрических зарядов. Единственный на рис. 3, *b* короткоживущий пик 13968 cm^{-1} следует отнести к переходам на один из 7F_6 -подуровней.

Аналогичное детальное рассмотрение других участков спектра позволило выявить еще ряд узких пиков ФЛ, соответствующих переходам на 7F_5 - и 7F_6 -уровни основно-

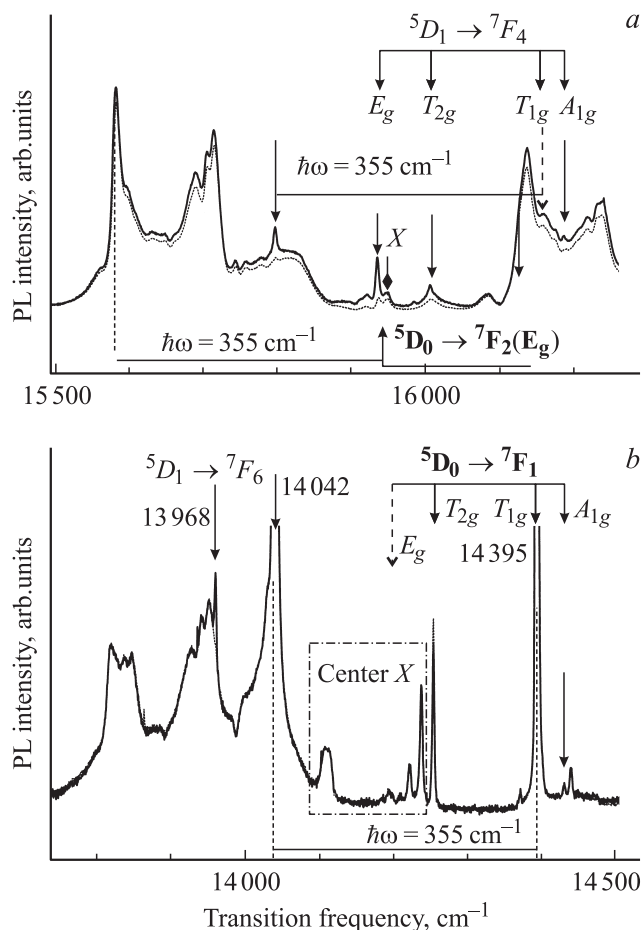


Рис. 3. Участки спектров ФЛ O -центра в области переходов ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ (а) и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (б) с задержкой времени регистрации 0.05 (сплошная линия) и 1.8 ms (пунктир) при $T = 5\text{ K}$. Горизонтальный прямой отрезок соответствует энергии вибронного колебания ($\hbar\omega = 355\text{ cm}^{-1}$).

го состояния кубического центра. Отнесенные к вакууму частоты переходов ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ представлены в табл. 2. Здесь же приведены энергетическая структура системы подуровней основного состояния 7F_J ($J = 0, 1, \dots, 6$) и сравнение результатов нашей работы с теоретическим расчетом [9] и данными [5].

4. Заключение

Применение методов лазерной спектроскопии с временной задержкой регистрации ФЛ для исследования кубического центра Eu^{3+} в объемном монокристалле CaF_2 позволило разделить в области перекрытия пики ФЛ, относящиеся к переходам возбужденных состояний ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ и ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, \dots, 6$). Определены энергии переходов на ранее не идентифицированные в спектре уровни ${}^7F_3(A_{1g})$ и ${}^7F_4(A_{1g}, T_{2g}, E_g)$, а также ряда подуровней основных состояний 7F_5 и 7F_6 без их идентификации. Показана значительная роль в формировании спектра ФЛ электронно-колебательных взаимодействий,

вызывающих появление в спектре вибронных пиков ФЛ с интенсивностью, порой превышающей интенсивность чисто электронных переходов. Наиболее ярко проявляется вибронное колебание с энергией $\hbar\omega = 355\text{ cm}^{-1}$. Принимая во внимание богатую структуру вибронных спутников в спектре ФЛ O -центра, данный объект можно считать перспективным для изучения вопросов электронно-колебательных взаимодействий.

Авторы благодарят Б.З. Малкина (Казанский госуниверситет) и В.А. Чернышева (Уральский госуниверситет, Екатеринбург) за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] Б.П. Захарченя, И.Б. Русанов. ФТТ **8**, 1, 41 (1966).
- [2] R.J. Hamers, J.R. Wietfeld, J.C. Wright. J. Chem. Phys. **77**, 2, 683 (1982).
- [3] K.M. Cirillo-Penn, J.C. Wright. Phys. Rev. B **49**, 15, 10 799 (1990).
- [4] J.-P.R. Wells. PhD Thesis, University of Canterbury (1996). Ch. 6.
- [5] J.P. Jouart, M. Bouffard, G. Klein, G. Mary. J. Lumin. **50**, 273 (1991).
- [6] N.S. Sokolov, S.V. Gastev, A.Yu. Khilko, S.M. Suturin, I.N. Yassievich, J.M. Langer, A. Kozanezcki. Phys. Rev. B **59**, R 2525 (1999).
- [7] R.J. Reeves, J.K. Choi, S.V. Gastev, A.V. Krupin, K.R. Hoffman, N.S. Sokolov. J. Alloys Comp. **451**, 84 (2008).
- [8] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). С. 49.
- [9] V.A. Chernyshev, A.V. Abrosimov, S.V. Gastev, A.V. Krupin, A.E. Nikiforov, J.K. Choi, R.J. Reeves, S.M. Suturin, N.S. Sokolov. J. Phys.: Cond. Matter. **19**, 395 023 (2007).