

# Оптические спектры трехзарядных редкоземельных ионов в поликристаллическом корунде

© А.А. Каплянский, А.Б. Куликин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 февраля 1998 г.)

Методом золь-гель-технологии синтезированы монолитные образцы поликристаллического корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активированного примесными трехзарядными редкоземельными ионами  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ). Измерены характерные узколинейчатые оптические спектры поглощения и люминесценции, отвечающие внутриконтинуальным  $4f-4f$ -переходам в  $\text{RE}^{3+}$ -ионах. Установлено, что ионы  $\text{RE}^{3+}$  образуют один доминирующий тип оптических центров в регулярной решетке корунда, определена энергетическая схема штарковских уровней ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в корунде.

В огромном числе статей, посвященных изучению спектроскопических свойств примесных ионов редких земель (RE) в диэлектрических кристаллах, практически не содержится сведений о свойствах ионов RE как активаторов в кристаллах корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Действительно, в то время как в решетке корунда ионы  $\text{Al}^{3+}$  легко замещаются  $3d$ -ионами группы железа (рубин  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ !), внедрение в решетку корунда больших по размеру  $\text{RE}^{3+}$ -ионов трудно реализовать при традиционных высокотемпературных методах выращивания кристаллов. Недавно [1] сообщалось о легировании монокристаллов корунда ионами  $\text{Er}^{3+}$  путем имплантации быстрых ионов. Настоящая работа (см. также [2]) посвящена первым исследованиям оптических спектров трехзарядных редкоземельных ионов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ) в поликристаллическом корунде  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированном с помощью золь-гель-технологии. Показано, что ионы  $\text{RE}^{3+}$ , внедренные в решетку корунда, образуют строго определенный доминирующий тип центров с характерным узколинейчатым спектром  $f-f$ -переходов. Определена энергетическая схема уровней ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в корунде.

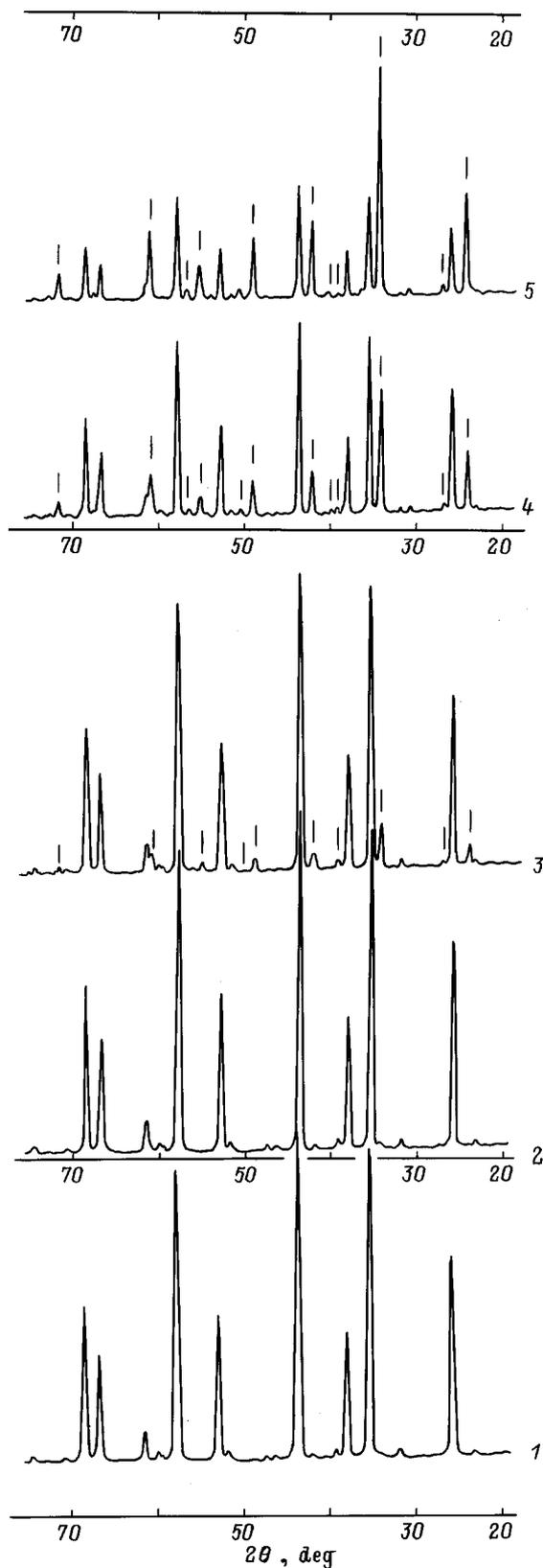
## 1. Синтез и характеристика образцов

Корунд —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  — с примесью редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  был синтезирован по золь-гель (ЗГ) технологии с использованием алкокси-метода, в котором исходными веществами были алкоксиды алюминия —  $\text{Al}(\text{OR})_3$ . На начальной стадии получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по ЗГ-технологии необходимо сформировать агрегативно-устойчивые коллоидные растворы — золи и гели монооксида алюминия —  $\gamma\text{-AlOOH}$ , которые получались гидролизом  $\text{Al}(\text{OR})_3$ . Агрегативная устойчивость золь  $\gamma\text{-AlOOH}$  в широком интервале концентраций электролитов [3] позволяет вводить строго контролируемые количества солей редкоземельных элементов, которые равномерно распределяются по всему объему золя. Старение и обезвоживание золь проводились при  $80-100^\circ\text{C}$ , что приводит к образованию гелей

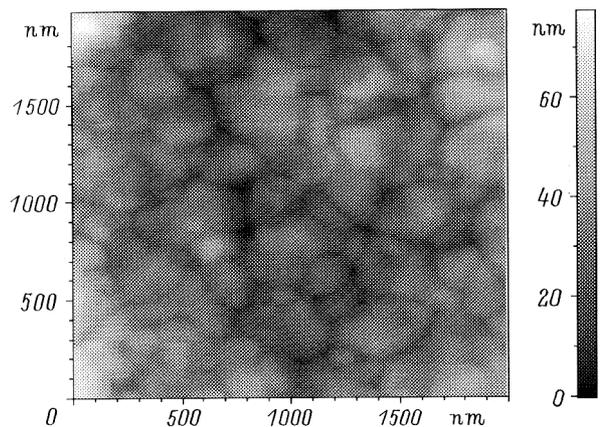
и ксерогелей. Эти процессы сопровождаются хемосорбцией  $\text{RE}^{3+}$ -ионов на поверхности коллоидных частиц монооксида алюминия с образованием мостиковых связей типа  $\text{Al-O-RE}$ . Заметим, что при традиционных методах выращивания кристаллов для образования таких связей требуются температуры, намного большие, определяемые температурами плавления соответствующих оксидов (около  $2000^\circ\text{C}$ ).

На заключительной стадии образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получались термическим отжигом ксерогелей. При температуре  $450^\circ\text{C}$ , отвечающей минимуму второго эндозффекта на кривой, полученной методом ДТА (дифференциального термического анализа) [4], моногидроксид алюминия теряет воду и переходит в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — первую низкотемпературную модификацию оксида алюминия, стабильную до  $900^\circ\text{C}$ . Оптические и другие физико-химические свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  исследовались на образцах, полученных отжигом при  $750^\circ\text{C}$  в течение часа. При температуре отжига  $750^\circ\text{C}$  формировался монолитный твердый прозрачный высокопористый образец  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ , построенный из близких по размеру кристаллических частиц нанометрового размера, имеющих структурно-разупорядоченную кубическую решетку  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При нагревании выше  $900^\circ\text{C}$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  переходит в корунд через серию полиморфных превращений  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Контроль фазового состава образцов осуществлялся с помощью рентгеновской дифрактометрии. На рис. 1 приведены дифрактограммы отожженных при  $1350^\circ\text{C}$  образцов оксида алюминия с различной концентрацией  $c$  (at.%) редкоземельного иона  $\text{Eu}^{3+}$  отвечает расчетной концентрации, вносимой на жидкофазной стадии синтеза). При малом содержании  $\text{Eu}^{3+}$  ( $c \leq 1$  at.%) наблюдаются рефлексы, характерные для решетки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует о монофазном (корунд) характере образца. При большей концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  на дифрактограмме (3–5 на рис. 1) дополнительно к рефлексам корунда отмечается появление рефлексов, характерных для оксида состава  $\text{EuAlO}_3$ , т.е. имеет место кристаллизация новой фазы. Далее мы будем рассматривать результаты, полученные в основном на



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов окиси алюминия, отожженных при 1400°C при различной концентрации Eu, добавляемой в процессе золь-гель-синтеза. *c* (at.%): 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 1.5, 4 — 5, 5 — 20. Штрихи указывают рефлексы  $\text{EuAlO}_3$ .



**Рис. 2.** Изображение поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , легированного Er, полученное с помощью атомно-силового микроскопа.

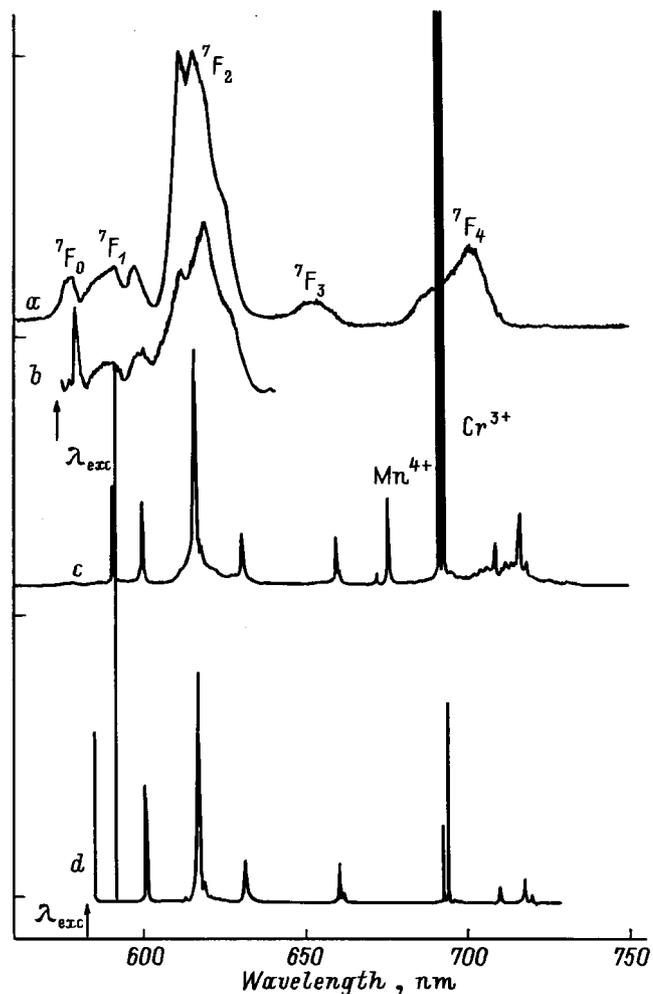
монофазных образцах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с малой концентрацией редкоземельной примеси. Эти монолитные очень прочные образцы являются поликристаллическими. Они построены из плотноупакованных достаточно крупных (0.1–0.5  $\mu\text{m}$ ) кристаллитов корунда (см. рис. 2, где дано изображение поверхности образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , полученное с помощью атомно-силового микроскопа). Благодаря разориентированности оптически одноосных кристаллов корунда поликристаллический образец оказывается оптически неоднородным и сильно рассеивает видимый свет.

## 2. Оптические спектры

Основные исследования оптических спектров  $\text{RE}^{3+}$  в поликристаллическом корунде проведены на мало-концентрированных образцах с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) как обладающими одной из самых простых схем энергетических уровней и оптических переходов, а также с ионами  $\text{Er}^{3+}$  ( $4f^{11}$ ). Наряду со спектрами  $\text{RE}^{3+}$  в поликристаллическом корунде  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , решетка которого является регулярной, кратко рассматриваются неоднородно-уширенные спектры этих ионов в высокопористых нанокристаллических образцах структурно-разупорядоченной  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , получаемых тем же ЗГ-методом, но при более низкой температуре (750°C). Исследования спектров люминесценции и поглощения проводились с помощью стандартных спектроскопических методик при температурах 77 и 5 К.

### 1) Спектры ионов $\text{Eu}^{3+}$

а)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . При неселективном возбуждении через высокие возбужденные состояния  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции отчетливо наблюдаются неоднородно-уширенные структурированные полосы, отвечающие переходам из нижнего излучательного уровня  $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0$  на уровни основного мультиплета  $^7F_0, \ ^7F_1,$



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции  $\text{Eu}^{3+}$  в оксиде алюминия при 77 К в  $\gamma$ -фазе (a, b) и в  $\alpha$ -фазе (c, d). a, c — нерезонансное возбуждение  $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{--}420\text{ nm}$ , b —  $\lambda_{\text{exc}} = 575\text{ nm}$ , d —  $\lambda_{\text{exc}} = 584.5\text{ nm}$ .

${}^7F_2$ ,  ${}^7F_3$ ,  ${}^7F_4$  (рис. 3, a). Относительная интенсивность и ширина полос, отвечающих переходам на уровни  ${}^7F_n$ , как и наблюдаемое число компонент в структуре полос  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_n$ , связанное с расщеплением нижнего уровня  ${}^7F_n$  в кристаллическом поле, в общем аналогичны спектрам  $\text{Eu}^{3+}$  в разупорядоченных кристаллах [5] и в стеклах [6]. Заметим, что в случае  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  сравнительно большая для  $\text{Eu}^{3+}$  величина неоднородного уширения спектров обязана структурному разупорядочению в катионной подрешетке основы. Кинетика затухания  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_n$  характеризуется временами порядка миллисекунд и является неэкспоненциальной, что обусловлено дисперсией времен в неоднородном ансамбле  $\text{Eu}^{3+}$ -центров в разупорядоченной основе.

При селективном возбуждении  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  внутри неоднородно-уширенного контура  ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$  перехода удалось наблюдать некоторое сужение полос люминесценции в области переходов  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ ,  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_3$ ,  ${}^7F_4$  (рис. 3, b). Малость эффекта сужения этих нерезонансных полос

флуоресценции при селективном резонансном возбуждении свидетельствует об отсутствии четкой корреляции в величине энергии перехода  ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$  и переходов  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_n$  ( $n \neq 0$ ) у ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в разупорядоченной решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

b)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Образцы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , полученные отжигом при  $1350^\circ\text{C}$  высокопористого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , обнаруживают достаточно интенсивную люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$ , спектрально-кинетические свойства которой существенно отличаются от описанных выше свойств люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в нанокристаллической  $\gamma$ -фазе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При оптическом неселективном возбуждении  $\text{Eu}^{3+}$  через верхние состояния  $\text{Eu}^{3+}$  светом  $350\text{--}420\text{ nm}$  наблюдаются расположенные в области переходов из  ${}^5D_0$  на уровни основного мультиплета  ${}^7F$  узкие ( $\sim 0.1\text{ nm}$ ) линии излучения: переход  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$  (две линии),  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$  (три линии),  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_3$ ,  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_4$ , при этом переход  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_0$  не наблюдается (рис. 3, c). Вблизи этих линий обнаруживается более слабый структурированный фон, относительная интенсивность которого зависит от предыстории образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (режим и температура отжига, концентрация Eu). В спектре образца, изображенном на рис. 3, c, дополнительно наблюдаются также характерные линии случайных примесей  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , совпадающие по положению с известными R-линиями (переход  ${}^2E\text{--}{}^4A_2$ ) этих ионов в объемных кристаллах корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Наблюдение этих R-линий дополнительно свидетельствует о том, что кристаллическая решетка исследуемых образцов принадлежит  $\alpha$ -фазе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

С помощью перестраиваемого лазера был исследован также спектр возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . Обнаружен узкий пик возбуждения около  $584.5\text{ nm}$ , положение которого соответствует ожидаемой энергии  ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ -перехода  $\text{Eu}^{3+}$ . Селективное оптическое возбуждение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$  приводит к появлению всего узколинейчатого спектра люминесценции  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_{1,2,3,4}$ , который наблюдается и при неселективном возбуждении  $\text{Eu}^{3+}$  через высокие состояния, при этом как фон около линий  $\text{Eu}^{3+}$ , так и линии, не принадлежащие  $\text{Eu}^{3+}$  (R-линии  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ), сильно ослаблены (рис. 3, d). Практическое совпадение линейчатых спектров  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_{1,2,3,4}$  при неселективном возбуждении в области  $350\text{--}420\text{ nm}$  и при селективном возбуждении в  ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$  показывает, что в люминесценции образцов

**Таблица 1.** Энергия штарковских подуровней ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Терм	Энергия, $\text{cm}^{-1}$
${}^7F_0$	0
${}^7F_1$	202, 458
${}^7F_2$	898, 943, 1268
${}^7F_3$	1970, 1991
${}^7F_4$	3024, 3169, 3209
${}^5D_0$	17 109

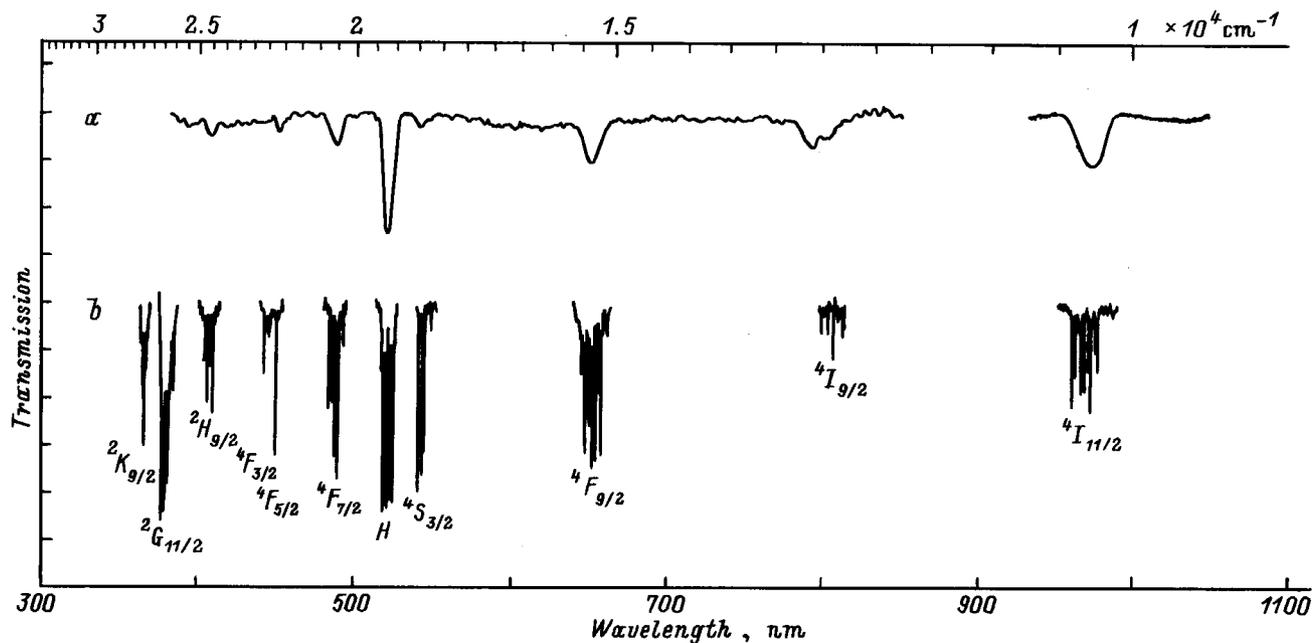


Рис. 4. Спектр поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в оксиде алюминия в  $\gamma$ -фазе (а) и в  $\alpha$ -фазе (б).  $T = 77$  К.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  доминирует только один тип центров  $\text{Eu}^{3+}$ . В табл. 1 дана энергетическая схема проявляющихся в спектрах уровней этого основного центра  $\text{Eu}^{3+}$ , полученная из спектрального положения линий люминесценции и линии  ${}^7F_0-{}^5D_0$  возбуждения. Интересно отметить, что при селективном лазерном возбуждении  ${}^7F_0-{}^5D_0$ -перехода одна из компонент излучения  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (591.3 nm) (рис. 3, d) сильно сужена ( $< 0.01$  nm) по сравнению с нерезонансно возбуждаемым спектром, что свидетельствует о коррелированности положений уровней  ${}^5D_0$ ,  ${}^7F_0$  и  ${}^7F_1$ . Затухание люминесценции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  после прекращения возбуждения происходит по экспоненциальному закону с временем  $\tau = 2$  ns.

Узколинейчатый спектр люминесценции и строго экспоненциальный характер ее затухания свидетельствуют о том, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$ , ответственные за люминесценцию, располагаются в подавляющем большинстве в одной строго детерминированной позиции регулярной кристаллической решетки, не имеющей структурного беспорядка. Именно такой решеткой обладает фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , к которой по условиям синтеза и результатам рентгеноструктурного анализа принадлежат исследованные образцы. Следует добавить, что наблюдаемый линейчатый спектр  ${}^5D_0-{}^7F_{0,1,2,3,4}$  не совпадает ни с одним из известных спектров люминесценции принадлежащих ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в различных кристаллических оксидах европия ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [7],  $\text{EuAlO}_3$  [8]), примесь фазы которых может образовываться в отожженных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , особенно при большой концентрации Eu (рис. 1). Спектр люминесценции примесной фазы  $\text{EuAlO}_3$ , совпадающий с известными данными [8], наблюдался нами только при селективном возбуждении с длиной волны, не возбуждающей основной узколинейчатый спектр образцов

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом, узколинейчатый спектр люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , наблюдаемый как при неселективном, так и селективном возбуждении, не принадлежит ни одной из возможных примесных "концентрированных фаз", содержащих европий. Естественно считать, что этот спектр принадлежит ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в корунде  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2) Спектры ионов $\text{Er}^{3+}$

а)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ . В спектре поглощения монокристаллических высокопористых образцов нанокристаллической  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{at.}\% \text{Er}^{3+}$  наблюдались все характерные для  $\text{Er}^{3+}$  переходы в видимой и ближней ИК-области спектра из основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  на уровни  ${}^4I_{13/2,11/2,9/2}$ ,  ${}^4F_{9/2,7/2,3/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2,9/2}$  (рис. 4, a). Полосы, отвечающие этим переходам, неоднородно уширены (величина уширения  $\sim 200$   $\text{cm}^{-1}$ ), что связано со структурной разупорядоченностью кристаллической решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Люминесценция  $\text{Er}^{3+}$  в образцах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдалась при резонансном возбуждении линией Ar-лазера 488.0 nm перехода  ${}^4I_{15/2}-{}^4F_{5/2}$ . При этом удалось зафиксировать слабую неоднородно-уширенную структурированную полосу люминесценции  ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$  в зеленой области спектра и интенсивную структурированную полосу в ИК-области с максимумом 1.53  $\mu\text{m}$ , отвечающую известному переходу  ${}^4I_{13/2}-{}^4I_{15/2}$ . Наблюдаемый ИК-спектр люминесценции наших нанокристаллических образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , приготовленных с помощью ЗГ-технологии, оказывается весьма близким спектру  $\text{Er}^{3+}$  в тонких поликристаллических пленках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных магнетронным распылением на окисленной поверхности кремния [9].

**Таблица 2.** Энергия штарковских подуровней ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

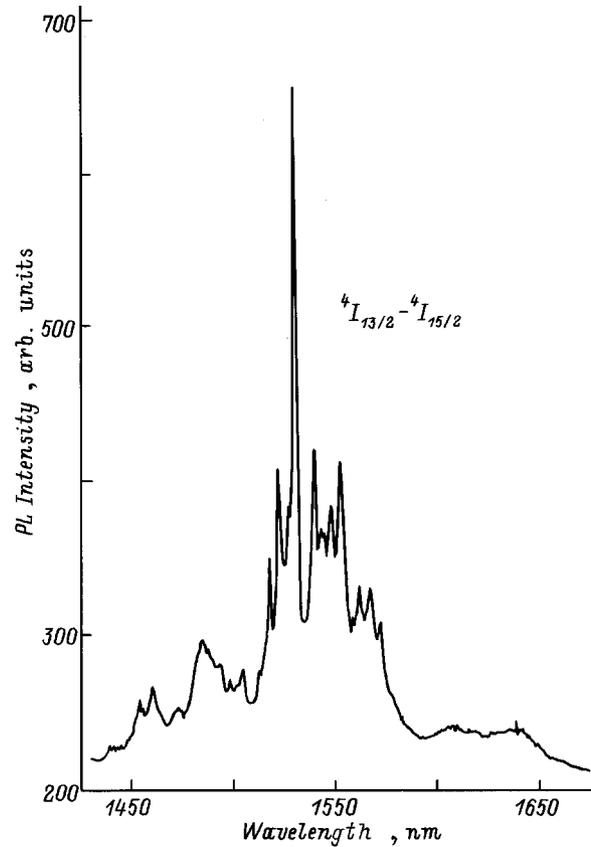
Терм	Число компонент	Энергия, $\text{cm}^{-1}$
$^4I_{15/2}$	8	0, 51, 168, 218, 267, 382, 437, 514
$^4F_{9/2}$	5	15 260, 15 342, 15 373, 15 396, 15 480
$^4S_{3/2}$	2	18 403, 18 488
$^2H_{11/2}$	6	19 120, 19 164, 19 190, 19 242, 19 275, 19 305
$^4F_{7/2}$	4	20 479, 20 555, 20 619, 20 687
$^4F_{5/2}$	3	22 193, 22 262, 22 227
$^4F_{3/2}$	2	22 528, 22 653
$^2H_{9/2}$	5	24 480, 24 528, 24 667, 24 697, 24 765

б)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ . В спектре поглощения образцов при  $T = 77\text{ K}$  на месте всех указанных выше неоднородно-уширенных полос поглощения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  (рис. 4, а) наблюдаются тесные группы узких линий, отвечающих переходам между штарковскими подуровнями нижнего состояния  $^4I_{15/2}$  и подуровнями верхних состояний  $^4I_{13/2,11/2,9/2}$ ,  $^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2,9/2}$  (рис. 4, б).

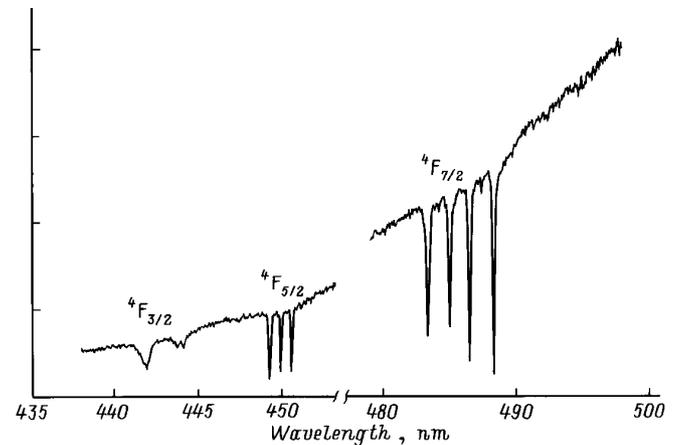
В спектре люминесценции образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  при  $T = 77\text{ K}$  при возбуждении He-Cd-лазером 441.6 nm верхних уровней  $\text{Er}^{3+}$   $^4F_{3/2}$  наблюдаются переходы из нескольких нижележащих состояний:  $^4S_{3/2}$  (переходы  $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2}-^4I_{13/2}$ ),  $^4F_{9/2}$  (переход  $^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$ ) и  $^4I_{13/2}$  (ИК-переход  $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$ , см. рис. 5). В соответствующих спектральных областях наблюдаются тесные группы узких линий, отвечающих переходам между штарковскими подуровнями верхнего и нижнего состояний.

Детальный анализ сложной линейчатой структуры спектров поглощения и люминесценции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  при 77 и 5 K позволил сделать вывод о существовании единственного доминирующего физического типа центров  $\text{Er}^{3+}$  в корунде, ответственного за наблюдаемые на опыте линейчатые спектры  $\text{Er}^{3+}$ . В табл. 2 приведена энергетическая схема штарковской структуры электронных состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в рамках которой могут быть идентифицированы основные наблюдаемые на опыте линии в спектрах поглощения и люминесценции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ . Для построения схемы использованы измерения спектров поглощения и люминесценции при 5 K. При столь низкой температуре в начальном состоянии иона заселенным оказывается только нижний штарковский подуровень, и из положения спектральных линий прямо находится энергетическая структура конечного электронного состояния. Как следует из табл. 2, число проявляющихся на опыте в спектрах штарковский подуровней для всех электронных состояний  $^{2S+1}L_J$  иона  $\text{Er}^{3+}$  оказывается равным  $J + 1/2$ , т.е. соответствует максимально полному снятию вырождения в кристаллическом поле, возможному для уровней кramerсова иона, каким является  $\text{Er}^{3+}$  ( $4f^{11}$ ). Штарков-

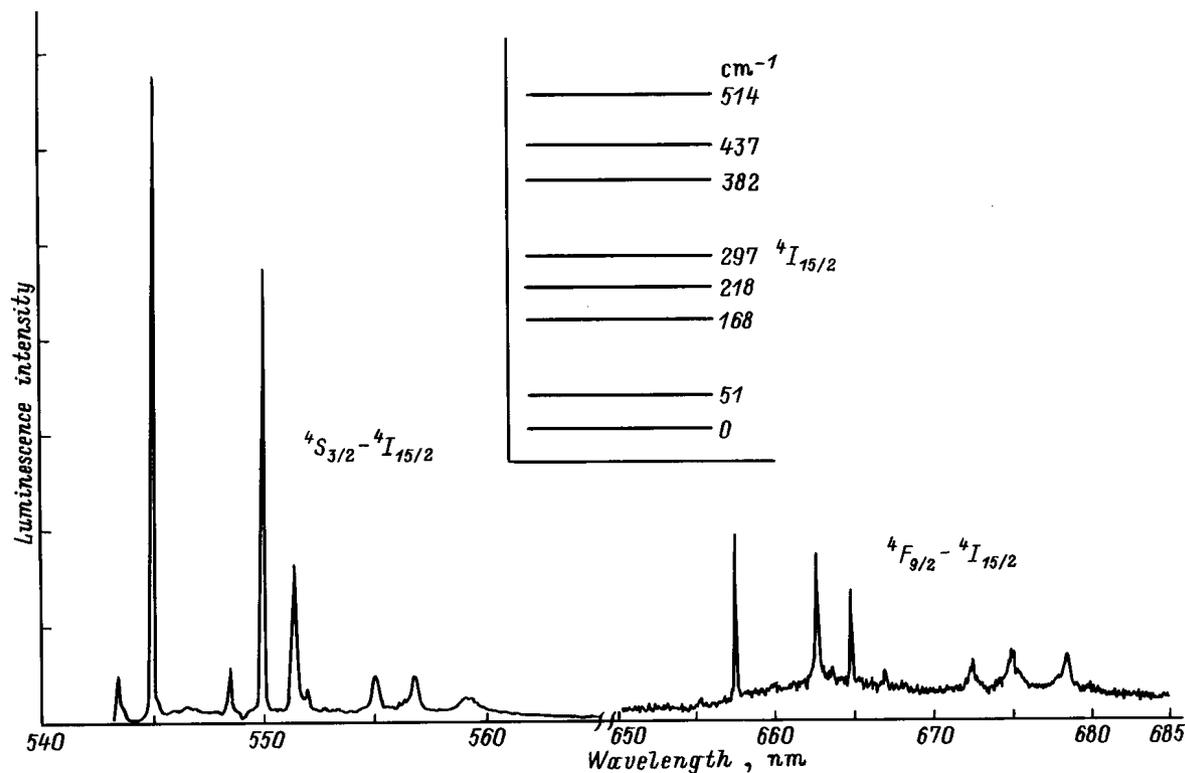
ская энергетическая структура возбужденных состояний найдена из спектров поглощения при 5 K, отвечающих переходам из нижнего подуровня штарковского расщепления основного состояния  $^4I_{15/2}$ . Наблюдаемое на опыте при 5 K число линий поглощения, отвечающих переходам в состояния  $^4I_{13/2,11/2,9/2}$ ,  $^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2,9/2}$  (соответственно 7, 6, 5, 5, 4, 3, 2, 2, 6, 5),



**Рис. 5.** Спектр ИК-люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (переход  $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$ ).  $T = 300\text{ K}$ .



**Рис. 6.** Спектр поглощения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}$  при  $T = 5\text{ K}$  в области переходов  $^4I_{15/2}-^4F_{3/2,5/2,7/2}$ .



**Рис. 7.** Спектр люминесценции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}$  при  $T = 5 \text{ K}$  (переходы  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$ ). На вставке — штарковская структура основного состояния  ${}^4I_{15/2}$ .

во всех случаях равно максимально возможному числу  $(J + 1/2)$  штарковских подуровней при полном снятии вырождения конечных возбужденных состояний (см., например, рис. 6). Штарковская структура основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  определена из состояний из восьми линий опытных спектров люминесценции  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$  при 5 К, обусловленных переходами из нижней компоненты штарковского расщепления  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$  на восемь штарковских подуровней  ${}^4I_{15/2}$ . Заметим, что в этих переходах, как и во всех других переходах в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , в спектрах на опыте обнаруживаются с той или иной интенсивностью практически все в принципе возможные оптические переходы между штарковскими подуровнями различных электронных состояний  $\text{Er}^{3+}$ .

Большинство линий поглощения и люминесценции узки, и их ширина ( $\sim 0.1 \text{ nm}$ ) обусловлена неоднородным уширением. Вместе с тем обращает на себя внимание очень сильное уширение ряда линий в спектрах поглощения ( ${}^4I_{15/2} - {}^4F_{3/2}$ , рис. 6) и люминесценции (три длинноволновые линии в спектре  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ , рис. 7). Примечательно, что в обоих случаях в энергетическом спектре  $\text{Er}^{3+}$  ниже конечных уровней существуют другие состояния, расположенные на расстоянии около  $500 \text{ cm}^{-1}$  (уровень  ${}^4F_{5/2}$  ниже  ${}^4F_{3/2}$ , основной уровень  $\text{Er}^{3+}$  ниже верхних штар-

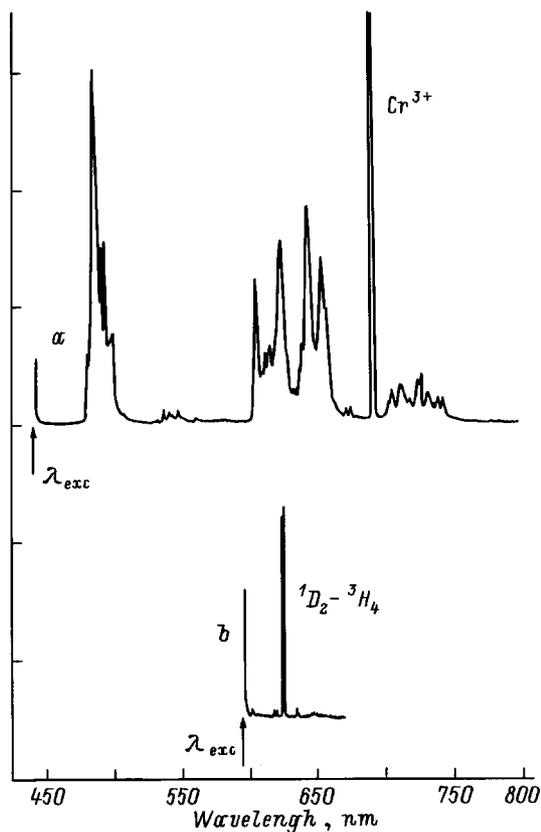
ковских подуровней  ${}^4I_{15/2}$ ). Согласно [10], частотам  $500 \text{ cm}^{-1}$  отвечает высокая плотность фононных состояний  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, обсуждаемые конечные состояния имеют возможность быстро релаксировать в однофононных процессах с испусканием фононов  $500 \text{ cm}^{-1}$ , что приводит к укорочению времени жизни состояний и наблюдаемому уширению спектральных переходов на них.

Рассмотренные выше линейчатые спектры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , принадлежащие одному доминирующему типу ионов  $\text{Er}^{3+}$  в решетке корунда, наблюдаются в "чистом виде" у монофазных образцов (корунд), которые содержат малую концентрацию  $\text{Er}^{3+}$  ( $c \leq 1 \text{ at.}\%$ ). В то же время у образцов с большей концентрацией  $\text{Er}$ , как и у образцов, отжиг которых не обеспечил их монофазности, в спектрах в области переходов в  $\text{Er}^{3+}$  обычно наблюдаются дополнительные узкие линии. Последние могут принадлежать как взаимодействующим ионам  $\text{Er}^{3+}$  в корунде, так и ионам  $\text{Er}^{3+}$ , входящим в отличные от корунда кристаллические фазы в гетерофазном образце.

Следует также отметить, что при возбуждении ионов  $\text{Er}^{3+}$  в переходе  ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$  наблюдается *up*-конверсионная люминесценция, обусловленная переходами с более высоких уровней  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  в основное состояние. Детальное выявление механизмов этой люминесценции является предметом дальнейших исследований.

### 3) Спектры ионов $\text{Pr}^{3+}$

В спектре люминесценции  $\text{Pr}^{3+}$  наблюдались переходы из двух верхних состояний  $^1D_2$  и  $^3P_0$  на уровни основного мультиплета  $^3H_{4,5,6}$  при неселективном возбуждении светом Hg-лампы ( $\lambda = 350\text{--}420\text{ nm}$ ). Из-за большого числа компонент мультиплета и переложения переходов  $^1D_2\text{--}^3H_4$  и  $^3P_0\text{--}^3H_6$  спектр оказывается достаточно сложным. В спектре люминесценции  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}$  наблюдаются широкие полосы, что связано с сильным неоднородным уширением, обусловленным структурной разупорядоченностью  $\gamma$ -фазы. В спектрах люминесценции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}$  структура этих полос разрешается, и в спектре видны достаточно узкие линии. Путем перестройки лазера в области  $^3H_4\text{--}^1D_2$ -перехода в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}$  удается найти длины волн возбуждения, при которых возбуждается четкий узколинейчатый спектр люминесценции (рис. 8). При гелиевой температуре спектр состоит из трех линий, две из которых образуют более интенсивный дублет ( $40\text{ cm}^{-1}$ ). Эти три линии естественно интерпретировать как переходы с нижайшего штарковского подуровня  $^1D_2$  на подуровни  $^3H_4$ . При повышении температур до азотной и далее до комнатной наблюдается коротковолновая реплика дублета, соответствующая переходам с подуровня  $^1D_2$ , лежащего на  $179\text{ cm}^{-1}$  выше нижнего  $^1D_2$ -подуровня.



**Рис. 8.** Спектры флуоресценции  $\text{Pr}^{3+}$  в оксиде алюминия при 77 К в  $\alpha$ -фазе.  $a$  — нерезонансное возбуждение  $\lambda_{\text{exc}} = 441.6\text{ nm}$ ,  $b$  —  $\lambda_{\text{exc}} = 595.9\text{ nm}$ .

Затухание этой линейчатой люминесценции происходит по экспоненте с  $\tau \approx 0.12\text{ ms}$ . Узколинейчатый характер  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$  спектров свидетельствует об образовании в корунде регулярных центров  $\text{Pr}^{3+}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Изложенные выше результаты показывают, что трехзарядные ионы редких земель  $\text{RE}^{3+}$  ( $4f^n$ ) могут быть внедрены в кристаллическую решетку корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при синтезе поликристаллических образцов с использованием ЗГ-технологии. При этом ионы  $\text{RE}^{3+}$  образуют в решетке корунда строго определенный тип оптических центров с характерным для данного иона  $4f^n$  линейчатым спектром, возникающим при  $f\text{--}f$ -переходах между расщепленными в кристаллическом поле уровнями  $4f^n$ -конфигурации. Наблюдаемая малая неоднородная ширина спектральных линий типична для  $f\text{--}f$ -спектров ионов  $\text{RE}^{3+}$  в объемных диэлектрических кристаллических матрицах. Примесные ионы  $\text{RE}^{3+}$  располагаются в объеме кристаллитов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (локализация ионов на поверхности кристаллитов привела бы к множественности оптических центров и к большей неоднородной ширине линий). Что касается свойств локальной симметрии  $\text{RE}^{3+}$  центров, то вывод о некубической симметрии локального кристаллического поля (прямо следующий из наблюдения остающегося чисто крамерсова вырождения уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  и факта расщепления  $^7F_1$  уровня  $\text{Eu}^{3+}$ ), по-видимому, может быть уточнен: наблюдение дублетного (не триплетного) расщепления  $^7F_1$ -уровня (две компоненты  $^5D_0\text{--}^7F_n$ , рис. 3,  $c, d$ ), возможно, свидетельствует об аксиальном характере симметрии центра.

Вопрос о детальной — на атомном уровне — физической структуре  $\text{RE}^{3+}$ -центра в решетке корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  остается открытым. Чрезвычайно большая разница величин ионных радиусов  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+} — 0.88\text{ \AA}$ ,  $\text{Eu}^{3+} — 0.95\text{ \AA}$ ) и иона  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.51\text{ \AA}$ ) делает проблематичным использование модели простого изозарядного замещения  $\text{RE}^{3+}(\text{Al}^{3+})$ , справедливой при активации корунда ионами группы железа. Вместе с тем замещение  $\text{RE}^{3+}(\text{Al}^{3+})$  может в принципе сопровождаться существенной перестройкой ближайшего окружения, обеспечивающей необходимое пространство для внедрения большого по размеру иона  $\text{RE}^{3+}$  (в [11] при обсуждении модели центров  $\text{Y}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обсуждалось образование вакансий в окружающем ион кислородном октаэдре). В [1] в результате исследования местоположения в решетке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имплантированных ионов  $\text{Er}^{3+}$  с помощью метода обратного резерфордского рассеяния и каналирования сделан вывод о локализации  $\text{Er}^{3+}$  в октаэдрических пустотах решетки. Хотя общий вид спектров люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  в ИК-области ( $^4I_{13/2}\text{--}^4I_{15/2}$ ) близок у наших образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  и имплантированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  монокристаллов корунда [12], детальное сравнение спектров затруднительно из-за разных условий их измерений (спектральное разрешение). Вообще следует

иметь в виду, что в условиях ЗГ-синтеза материала, где активация редкими землями происходит одновременно с созданием наночастиц оксида алюминия при умеренных температурах, могут создаваться достаточно специфические центры, включающие ион  $RE^{3+}$ . Для выяснения детальной структуры центров предполагается использовать методы (магнитный резонанс и др.), чувствительные к атомному окружению ионов  $RE^{3+}$ .

Авторы благодарны О.Б. Гусеву за помощь в измерениях ИК-спектров люминесценции корунда с  $Er^{3+}$ , А.Н. Титкову за содействие в работе с атомно-силовым микроскопом и С.А. Басуну за измерения низкотемпературных спектров корунда, легированного  $Er^{3+}$ . Авторы признательны также А.В. Анкудинову за проведение измерений на атомно-силовом микроскопе.

Работа выполнена в рамках проектов целевых программ "Физика твердотельных наноструктур" и "Лазерная физика".

## Список литературы

- [1] E. Alves, M.F. da Silva, G.N. van den Hoven, A. Polman, A.A. Melo, J.C. Soares. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms] **B106**, 429 (1995).
- [2] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kutsenko, T.N. Vasilevskaya, R.I. Zakharchenya. Mater. Sci. Forum **239–241**, 687 (1997); S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya. J. Lumin. **72–74**, 41 (1997).
- [3] B.E. Yoldas. J. Appl. Chem. Biotech. **23**, 803 (1973); Р.И. Захарченя, И.К. Мешковский, Ф.С. Каплан. ДАН СССР **314**, 393 (1990).
- [4] R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya. J. Mater. Sci. **29**, 2806 (1994).
- [5] K.W. Jang, R.S. Meltzer. Phys. Rev. **B52**, 9, 6431 (1995).
- [6] Th. Schmidt, R.M. Macfarlane, S. Völker. Phys. Rev. **B50**, 21 15 707 (1994).
- [7] M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse. J. Lumin. **37**, 1, 9 (1987); B. Bihari, H. Eilers, B.M. Tissue. J. Lumin. **75**, 1, 1 (1997).
- [8] J.P. van der Ziel, L.G. Van Uitert. Phys. Rev. **180**, 2, 343 (1969).
- [9] G.N. van Hoven, E. Snoeks, A. Polman, J.W.M. van Uffelen, Y.S. Oei, M.K. Smit. Appl. Phys. Lett. **62**, 3065 (1993).
- [10] H. Bialas, H.J. Stolz. Z. Phys. **B21**, 319 (1975).
- [11] M.K. Loudjani, C. Haut, S. Parisot. Rad. Eff. Def. Sol. **134**, 233 (1995).
- [12] G.N. van der Hoven. Erbium-doped photonic materials based on silicon. Thesis. Universiteit Utrecht (1996).