

Низкотемпературная времяразрешенная люминесцентная ВУФ-спектроскопия кристаллов $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$

© К.В. Ивановских, В.А. Пустоваров, Б.В. Шульгин, М. Кирм*

Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

* Институт физики Тартуского университета,
51014 Тарту, Эстония

E-mail: ikv@dpt.ustu.ru

Исследованы времяразрешенные спектры фотовозбуждения и люминесценции примесного свечения кристалла $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ при селективном возбуждении синхротронным излучением вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) и ультрамягкого рентгеновского диапазонов при $T = 8$ К. ВУФ-люминесценция $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ связана с высокоэнергетическими межконфигурационными $4f^{10}5d-4f^{11}$ -переходами в ионе Er^{3+} . Наряду с полосой 164.5 nm (кинетика миллисекундного диапазона) в спектре ВУФ-люминесценции обнаружена полоса 146.4 nm (с временем затухания менее 600 ps). Обсуждаются особенности формирования спектров фотовозбуждения $f-f$ - и $f-d$ -переходов в ионе Er^{3+} .

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16322, Министерства науки и образования РФ № E02-3.4-362, „Университеты России“ (УР.02.01.023) и Уральского НОЦ „Перспективные материалы“, CRDF (ЕК-005-XI).

1. Введение

Активированные редкоземельными элементами (РЗЭ) кристаллы SrF_2 давно известны как перспективные сцинтилляторы [1]. В настоящее время при изучении кристаллов, активированных РЗЭ, особое внимание уделяется вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) спектроскопии, что связано прежде всего с потребностью разработки нового класса быстрых ВУФ-сцинтилляторов, ВУФ-фосфоров для плазменных дисплейных панелей и безртутных флуоресцентных ламп, а также твердотельных ВУФ-лазеров [2–4].

В связи с этим в настоящей работе нами проведены исследования для $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ низкотемпературных времяразрешенных спектров фотовозбуждения (ФВ) свечения ионов Er^{3+} в диапазоне 4–25 eV (50–309 nm), а также спектров ВУФ-люминесценции в диапазоне 7–9 eV (138–175 nm). Выбор подходящего возбуждения позволил обнаружить новую полосу свечения 146 nm с быстрой кинетикой затухания в дополнение к ранее известной полосе 164.5 nm [5,6].

2. Образцы и техника эксперимента

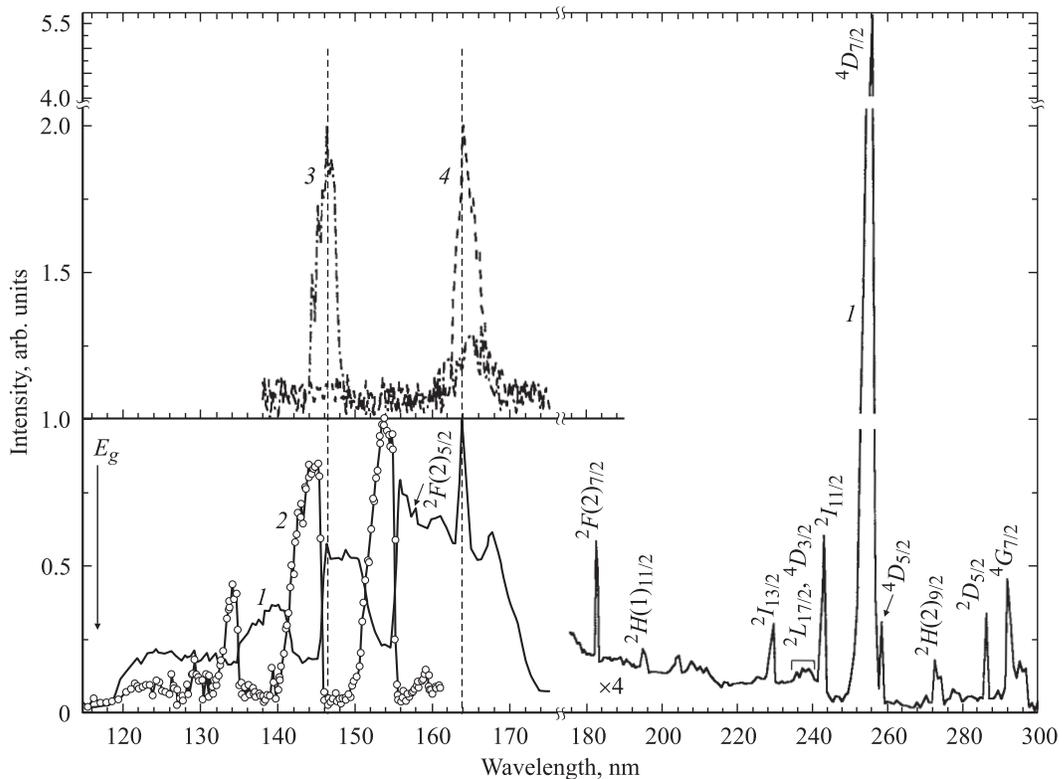
Монокристаллы $\text{SrF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ выращены К.К. Ривкиной и Е.Г. Морозовым на Пышминском опытном заводе „ГИРЕДМЕТ“ методом Стокбаргера.

Спектры ФВ и ВУФ-люминесценции при селективном возбуждении синхротронным излучением (СИ) в ВУФ- и ультрамягкой рентгеновской (УМР) областях измерены на станции SUPERLUMI и на канале BW3 лаборатории HASYLAB (DESY, Гамбург). Для возбуждения в области 4–25 eV использовался 2 м вакуумный монохроматор с разрешением 3.2 Å. Люминесценция в видимой области регистрировалась с помощью 0.3 м монохроматора ARC Spectra Pro-308i и фотозлектронного умножителя

(ФЭУ) R6358P (Hamamatsu). В ВУФ-области люминесценция регистрировалась с помощью 0.5 м вакуумного монохроматора и солнечно-слепого ФЭУ R6836. Для возбуждения в УМР-области на канале BW3 использовались ондуляторное излучение и монохроматор Zeiss SX700. ВУФ-люминесценция регистрировалась с помощью вакуумного 0.4 м монохроматора (схема Seay-Namioka) и микроканального детектора (MCP 1645 U-09, Hamamatsu). Спектры ФВ и люминесценции измерялись как без временного разрешения (времяинтегрированные), так и во временных окнах шириной Δt_1 (быстрая компонента) и Δt_2 (медленная компонента), задержанных относительно начала импульса СИ на δt_1 и δt_2 соответственно. Спектры ФВ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с использованием салицилата натрия. Спектры ВУФ-люминесценции приведены без коррекции на спектральную чувствительность оптического тракта. Измерения проводились при $T = 8$ К в криостате, обеспечивающем безмасляный вакуум не хуже $(2-5) \cdot 10^{-10}$ Торр.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Основные особенности спектра ФВ люминесценции 551 nm кристалла $\text{SrF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$, обусловленной наиболее интенсивным $f-f$ -переходом $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} , проявляются в области прозрачности кристалла и длинноволнового края фундаментального поглощения (кривая I на рисунке). В области 177–309 nm спектр ФВ представлен рядом узких полос различной интенсивности. Полосы $f-f$ -переходов в спектре ФВ $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ идентифицированы нами согласно расчетным и экспериментальным данным об энергетических уровнях $4f^{11}$ -конфигурации иона Er^{3+} в LiYF_4 [7,8]. В ультрафиолетовой части спектра наблюдаются переходы на



Спектры ФВ $f-f$ -люминесценции $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 551 nm (1) и $d-f$ -люминесценции $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow 4I_{15/2}$ 164.5 nm в „медленном“ временном окне ($\delta t_2 = 0.68$, $\Delta t_2 = 103$ ns) (2); спектры ВУФ-люминесценции в „быстром“ временном окне ($\delta t_1 = 0.6$, $\Delta t_1 = 1.8$ ns) (3) и в „медленном“ временном окне ($\delta t_2 = 12$, $\Delta t_2 = 19.3$ ns) (4). $\text{SrF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$, $T = 8$ К.

мультиплетные уровни $4G_{7/2}$ (292 nm), $2D_{5/2}$ (287 nm), $2H(2)_{9/2}$ (273 nm), $4D_{5/2}$ (259 nm), $4D_{7/2}$ (256 nm), $2I_{11/2}$ (243 nm), неразделимые $2L_{17/2}$ и $4D_{3/2}$ (235–241 nm), $2I_{13/2}$ (230 nm). В ВУФ-области четко определяются линии переходов на мультиплеты $2H(1)_{11/2}$ (195 nm) и $2F(2)_{7/2}$ (183 nm). Полоса, связанная с переходом на уровень $2F(2)_{5/2}$ и упоминающаяся в [8], в нашем случае слабо проявляется при 158 nm на фоне интенсивной широкой неэлементарной полосы 155–173 nm. В структуре этой полосы заметно выделяется интенсивная узкая линия при 164 nm. При уменьшении длины волны падающих фотонов в спектре ФВ наблюдаются широкие полосы возбуждения 145–153 и 134–142 nm. На краю фундаментального поглощения происходит ослабление интенсивности возбуждения с резким спадом при 119 nm. При больших энергиях возбуждения люминесценция подавлена.

Кроме люминесценции в видимой части спектра ионы Er^{3+} имеют полосы люминесценции в ВУФ-области, обусловленные межконфигурационными переходами — как спин-разрешенными с низкоспинового уровня LS ($2S + 1 = 4$), так и спин-запрещенными с высокоспинового уровня HS ($2S + 1 = 6$) — на уровни основного состояния $4f^{11}$ -конфигурации [5,6,9–11]. Нами впервые измерены низкотемпературные времяразрешенные спектры ВУФ-люминесценции $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ в спектральной области 135–175 nm при возбуждении в УМР-области с энергией фотонов 140 eV (кривые 3 и 4 на

рисунке). В „медленном“ временном окне наблюдается известная полоса 164.3 nm, связанная с переходом $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow 4I_{15/2}$ [5,6]. В „быстром“ временном окне впервые для системы $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ удалось наблюдать полосу при 146.4 nm. Постоянная времени затухания данной полосы свечения, определенная с помощью расчета интеграла свертки, не превышает 600 ps.

В „медленном“ временном окне наиболее интенсивные полосы спектра ФВ $d-f$ -люминесценции $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow 4I_{15/2}$ обнаружены при возбуждении вблизи 154, 144, 134 nm (кривая 2 на рисунке). Кроме того, выделяется слабая полоса при 159 nm, которая соответствует началу возбуждения $d-f$ -люминесценции $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow 4I_{15/2}$. Отметим также наличие в спектре малоинтенсивных полос при 129 и 139 nm.

Анализ полученных спектров ВУФ-люминесценции и спектров ФВ $d-f$ - и $f-f$ -люминесценции позволил установить следующие особенности.

1) Позиции полос люминесценции 164.3 и 146.4 nm совпадают с позициями узких линий в спектрах ФВ люминесценции 551 nm ($4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$), наблюдаемых на фоне широких интенсивных полос.

2) Выход $d-f$ - и $f-f$ -люминесценции (переходы $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow 4I_{15/2}$ и $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ соответственно) снижается в области длинноволнового края фундаментального поглощения и резко спадает при возбуждении фотонами с длиной волны менее 119 nm (данная область на рисунке не показана).

3) Энергетическая разность максимумов полос „медленной“ — 164.3 nm ($4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$) — „быстрой“ — 146.4 nm $d-f$ -люминесценции достаточно велика и составляет 0.91 eV.

4) Спектры ФВ люминесценции $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в области длин волн 126–161 nm ведут себя антибатно.

5) В ближайшей ВУФ-области энергетическая разность начала наиболее интенсивных широких полос возбуждения 155–173 nm в спектре ФВ $f-f$ -люминесценции и 154 nm в спектре ФВ $d-f$ -люминесценции составляет 0.91–0.95 eV.

Антибатное поведение спектров ФВ $f-f$ - и $d-f$ -люминесценции отражает выраженную для иона Er^{3+} в $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ конкуренцию процессов передачи энергии возбуждения на излучательные уровни $4f^{10}5d$ - и $4f^{11}$ -конфигураций.

Подавление примесной люминесценции при возбуждении в области начала межзонных переходов SrF_2 ($E_g = 11.2$ eV [12]) вплоть до 20 eV отражает низкую эффективность передачи энергии по электронно-дырочному механизму, а также низкую степень участия экситонов в процессах передачи энергии на уровни $4f^{10}5d$ -конфигурации иона Er^{3+} в SrF_2 .

Полоса при 159 nm в спектре ФВ люминесценции $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ по своему характеру может быть отнесена к спин-запрещенному $f-d$ -переходу. Тогда, согласно правилу Хунда, данная область спектра соответствует самому низкоэнергетическому состоянию $4f^{10}5d$ -конфигурации иона Er^{3+} в SrF_2 и интенсивная полоса 154 nm отвечает началу спин-разрешенных $f-d$ -переходов. В этом случае природа структурной полосы 155–173 nm в спектре ФВ люминесценции ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ остается неясной.

Стоксов сдвиг для низкоспинового возбужденного состояния $4f^{10}5d$ -конфигурации иона Er^{3+} в SrF_2 составляет по нашим оценкам 1800 cm^{-1} . Предполагая равенство величины стоксова сдвига для квартетного и секстетного возбужденных состояний, можно ожидать в области 155–158 nm полосу $d-f$ -люминесценции с быстрой кинетикой затухания, обусловленной спин-разрешенным переходом с нижайшего возбужденного состояния LS. Однако данной полосы в наших экспериментах не обнаружено, как и в $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ в работах [5,6]. Это может быть связано с наличием сильной безызлучательной кроссрелаксации между LS- и HS-уровнями Er^{3+} в SrF_2 , энергетическая разность которых составляет около 2150 cm^{-1} . Это значительно меньше, чем, например, в кристалле LiYF_4 , где наблюдаются обе полосы $d-f$ -люминесценции и разность составляет около 3300 cm^{-1} [5,6,11]. Аналогичное объяснение предложено авторами [9], обнаружившими тот же характер $d-f$ -люминесценции ионов Er^{3+} в KYF_4 . В связи с этим можно предположить, что наблюдаемое „быстрое“ свечение 146.4 nm в $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$, вероятнее всего, принадлежит более высоко лежащему излучательному уровню $4f^{10}5d$ -конфигурации с низким спином. Однако информация о наблюдении подобных переходов, по нашим данным, в настоящее время отсутствует.

4. Заключение

В низкотемпературных спектрах ВУФ-люминесценции $\text{SrF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ помимо известной полосы 164.5 nm, связанной с переходом $4f^{10}5d(\text{HS}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$, обнаружена новая полоса люминесценции 146.4 nm ($\tau < 600$ ps), обусловленная переходом с одного из высоколежащих низкоспиновых возбужденных состояний $4f^{10}5d$ -конфигурации. Обнаружена конкуренция путей релаксации возбужденных состояний $4f^{10}5d$ -конфигурации между излучательными $d-f$ - и $f-f$ -переходами. Для более точного установления природы обнаруженной „быстрой“ $d-f$ -люминесценции 146.4 nm и механизмов релаксации возбужденных состояний $4f^{10}5d$ -конфигурации ионов Er^{3+} в SrF_2 необходимы дополнительные исследования, а частности, спектров ФВ „быстрой“ полосы 146.4 nm, а также спектров люминесценции при селективном фотовозбуждении верхних возбужденных состояний $4f^{10}5d$ -конфигурации.

Обнаружение „быстрой“ полосы ВУФ-люминесценции кристаллов $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ представляет интерес в связи с разработкой быстрых ВУФ-сцинтилляторов для детектирующих систем с повышенной нагрузочной способностью.

Список литературы

- [1] Б.В. Шульгин, Ю.А. Федоровских, Е.Г. Морозов, Ф.Ф. Гаврилов, Б.В. Синецын. Тр. II Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М. (1970). С. 120.
- [2] C.R. Ronda, T. Justel, H. Nikol. J. Alloys Comp. **275–277**, 669 (1998).
- [3] C.L. Woody, D.F. Anderson. Nucl. Instr. Meth. A **265**, 291 (1988).
- [4] V.N. Makhov, J.Y. Gesland, N.M. Khaidukov, N.Yu. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, T.V. Ovarova, G. Zimmerer. Proc. of 5th Int. Conf. on Inorg. Scintillators and their Applications. M. (1999). P. 369.
- [5] J. Becker, J.Y. Gesland, N.Yu. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer. J. Lumin. **78**, 91 (1998).
- [6] J. Becker, J.Y. Gesland, N.Yu. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer. J. Alloys Comp. **275–277**, 205 (1998).
- [7] M.A. Couto dos Santos, E. Antic-Fidancev, J.Y. Gesland, J.C. Krupa, M. Lemaite-Blaise, P. Porcher. J. Alloys Comp. **275–277**, 435 (1998).
- [8] René T. Wigh, Andries Meijerink, Ralf-Johan Lamminmäki, Jorma Hölsä. J. Lumin. **87–89**, 1002 (2000).
- [9] N.M. Khaidukov, M. Kirm, S.K. Lam, D. Lo, V.N. Makhov, G. Zimmerer. Opt. Commun. **184**, 183 (2000).
- [10] V.N. Makhov, N.M. Khaidukov, M. Kirm, E. Negodin, G. Zimmerer, S.K. Lam, D. Lo, N.V. Suetin. Surf. Rev. Lett. **9**, 1, 621 (2002).
- [11] L. van Pieterse, M.F. Reid, R.T. Wegh, A. Meijerink. J. Lumin. **94–95**, 79 (2001).
- [12] Л.К. Ермаков, П.А. Родный, Н.В. Старостин. ФТТ **33**, 9, 2542 (1991).