

# Ионолюминесценция кластеров $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ в монокристаллах $\text{NaF:Eu}$

© Б.К. Джолдошов, М.М. Кидибаев, Т.С. Королева\*, А.Н. Черепанов\*\*,  
Д.В. Райков\*\*, В.Ю. Иванов\*\*, О.В. Рябухин\*\*

Иссык-Кульский государственный университет,  
722360 Каракол, Киргизия

\* Институт физики Национальной академии наук Киргизии,  
720071 Бишкек, Киргизия

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

E-mail: tch@dpt.ustu.ru

При радиационно-примесной модификации кристаллов  $\text{NaF:Eu}$  в их приповерхностных слоях формируются оптически активные планарные гетероструктуры со сложным набором центров свечения, включающим в себя, в частности, кластерные образования типа  $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ . Центры  $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$  имеют полосы свечения при 409 и 442 нм, обусловленные ионами  $\text{Eu}^{2+}$  в неэквивалентных кристаллографических позициях, а также полосу свечения при 610 нм, связанную с ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Кроме того, для облученных образцов  $\text{NaF:Eu}$  наблюдается широкая полоса люминесценции с общим максимумом при 506 нм, обусловленная центрами окраски  $F_2 + F_3^+$ -типа.

Работа выполнена в рамках Киргизско-Российского проекта МНТЦ № KR-994 и поддержана грантом „Университеты России“ (УР.02.01.023), грантом НАТО N PST.EAP.CLG 980674 и грантом Уральского научно-образовательного центра „Перспективные материалы“ (ЕК-005-X1).

## 1. Введение

Начатые Рансименом [1], Феофиловым и Каплянским [2] исследования оптико-люминесцентных свойств кристаллов  $\text{NaF:U}$  нашли свое продолжение в работах [3–9]. Были обнаружены эффективные соактиваторы для примесных ионов урана на основе  $d$ - и  $f$ -элементов, установлена невысокая изоморфная емкость кристаллов  $\text{NaF}$  по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ), таким как  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  [5,6,8]. Изучены их спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения, установлена электронная структура центров свечения и предложены их пространственные модели [1–8]. Так, по данным [5,6] спектр фотолюминесценции кристаллов  $\text{NaF:Eu}$  сосредоточен в области 500–700 нм. Максимум спектра расположен при 608.7 нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ ), наблюдаются также линии 612.8, 614.9, 624.6, 635.6, 640.6, 649.6 и 654.1 нм. Установлено наличие в активированных кристаллах  $\text{NaF}$  парных центров типа  $\text{Eu}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  [8]. Проведенные нами исследования тех же, что и работе [8], кристаллов  $\text{NaF:Eu}$  с применением радиационно-примесной модификации кристаллов и с использованием возбуждения более высокой плотности (пучков ионов азота) позволили обнаружить полосы свечения, связанные с кластерами  $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ , на фоне интенсивных полос центров окраски, наведенных радиацией. Результаты этих исследований приведены в настоящей работе.

## 2. Образцы и методика измерений

Исследовались образцы кристаллов  $\text{NaF:Eu}$  с содержанием европия ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) в шихте до 0.01%, выращенные на воздухе в платиновых тиглях методом Стокбаргера

и переданные нам В.Ф. Писаренко. Спектры поглощения образцов измерялись с помощью спектрофотометра Helios Alfa. Образцы облучались ионами азота с энергией 10 MeV при 300 К. Спектры ионолюминесценции образцов  $\text{NaF:Eu}$  измерялись с помощью установки, созданной на базе циклотрона Уральского государственного технического университета. Установка имеет камеру облучения и систему регистрации, состоящую из полихроматора фирмы Oriol и ПЗС-линейки. Поверхностные слои образцов в процессе их облучения (флюенс доходил до  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) окрашивались.

## 3. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения исходных образцов  $\text{NaF:Eu}$  и тех же образцов, облученных ионами азота (за время измерения спектров ионолюминесценции), приведены на рис. 1. Исходные кристаллы прозрачны во всем видимом и ближнем ИК диапазонах. Примесь  $\text{Eu}$  в кристаллах  $\text{NaF}$  фиксировалась нами по полосе поглощения в области 295–305 нм, которая связывается с известной полосой переноса заряда в комплексе  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$  [6,8]. В спектре поглощения кристаллов  $\text{NaF:Eu}$ , облученных ускоренными пучками ионов азота, доминируют полосы, связанные с наведенными радиацией центрами окраски: при 340 нм ( $F$ -центр) и в районе 506 нм ( $F_2 + F_3^+$ -центры).

В спектре ионолюминесценции кристаллов  $\text{NaF:Eu}$  (рис. 2) наблюдается серия полос собственной и примесной люминесценции. Слабая УФ-полоса в области 275–330 нм с максимумами около 300 нм совпадает по положению с полосой переноса заряда комплекса  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ , проявляющейся в спектрах поглощения (рис. 1), а также с известной полосой Фишера, принадлежащей ионам  $\text{O}^{2-}$  и расположенной при 285 нм.

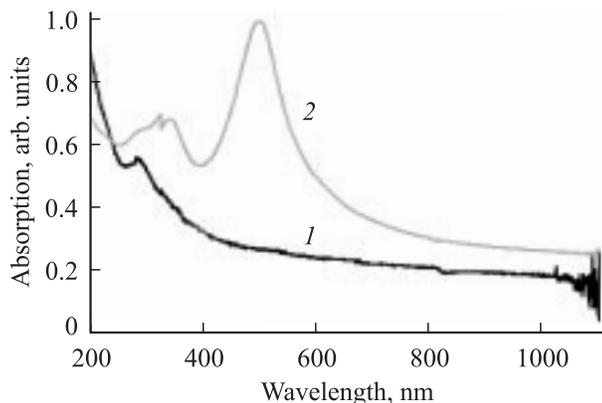


Рис. 1. Спектры поглощения необлученного (1) и облученного (2) кристалла NaF:Eu.

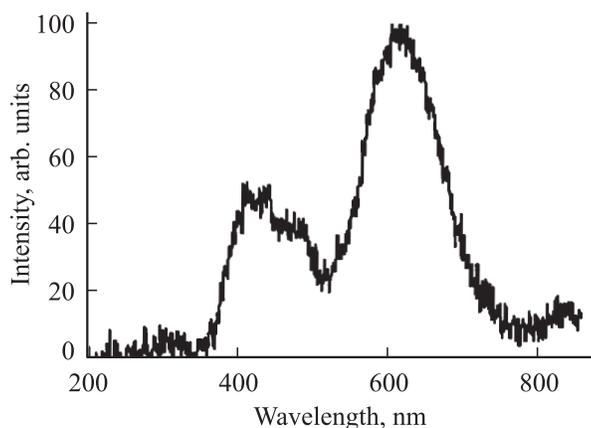


Рис. 2. Спектр ионoluminesценции кристаллов NaF:Eu.

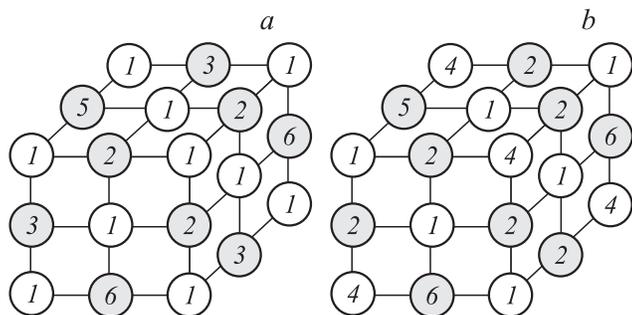


Рис. 3. Модели парных центров  $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$  в кристаллах NaF с компенсацией избыточного заряда за счет вакансий иона натрия (а) или за счет примесных ионов кислорода, замещающих ионы фтора (б). 1 — ион  $\text{F}^-$ ; 2 — ион  $\text{Na}^+$ ; 3 — вакансия иона  $\text{Na}^+$ ; 4 — ион  $\text{O}^{2-}$ ; 5 — ион  $\text{Eu}^{2+}$ ; 6 — ион  $\text{Eu}^{3+}$ .

Полоса свечения 479 nm обусловлена полосой  $H$ -центра, связанного с междоузельным атомом галоида [3], а полоса 660 nm — свечением  $F_2 + F_3^+$ -центров [3]. Наряду с этими полосами собственной люминесценции в спектре с максимумами в голубой области при 409 и 442 nm,

которые могут быть связаны с ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , находящимися в неэквивалентных кристаллографических позициях, и полоса в красной области спектра ( $\sim 610$  nm). Последняя по своему положению близка к полосе  $\text{Eu}^{3+}$  (608.4 nm), обнаруженной ранее в тех же самых кристаллах Писаренко [8]. Другие полосы ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , зарегистрированные в [8], из-за интенсивного свечения центров окраски проявляются весьма слабо. Появление полосы свечения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  может быть связано с образованием ионов  $\text{Eu}^{2+}$  (по реакции  $\text{Eu}^{3+} + e$ ) в приповерхностных слоях кристаллов NaF:Eu. В результате формируются гетеровалентные кластерные центры, в виде парных образований  $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ , аналогичные известным парным центрам типа  $\text{Eu}^{3+}\text{-Ce}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}\text{-Ce}^{2+}$  и  $\text{Ho}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$  в кристаллах NaF [8]. В качестве моделей парных центров в NaF и других щелочно-галогидных кристаллах автором [8] были предложены гетеровалентные кластерные центры, состоящие из пары разнотипных ионов РЗЭ, например  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в NaBr [8]. По аналогии с такой моделью можно предложить две возможные модели гетеровалентного кластерного центра, состоящего из пары ионов  $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ , с вакансионно-примесной компенсацией избыточного заряда активаторов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 3). Компенсация избыточного заряда кластера ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) в решетке NaF происходит либо за счет вакансионного механизма (рис. 3, а), либо за счет примесных ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  (рис. 3, б).

#### 4. Заключение

Исследования радиационно-стимулированных эффектов в активированных ионами европия кристаллах NaF:U показали, что путем радиационно-примесной модификации на базе этих кристаллов могут быть созданы активные приповерхностные планарные гетероструктуры с набором эффективных центров свечения в широком спектральном диапазоне (250–650 nm).

Авторы выражают благодарность Б.В. Шульгину за предложенную тему и полезные дискуссии.

#### Список литературы

- [1] W.A. Ranciman. *Nature* **175**, 4468, 1082 (1955).
- [2] А.А. Каплянский, П.П. Феофилов. *Опт. и спектр.* **14**, 664 (1963).
- [3] М.М. Кидибаев. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F-U,Me. УГТУ, Екатеринбург (1999). 220 с.
- [4] В.Е. Bron, W.R. Heller. *Phys. Rev. A* **136**, 1433 (1964).
- [5] В.Ф. Писаренко, Г.Д. Потапенко. *ФТТ* **14**, 1361 (1972).
- [6] Г.Д. Потапенко, В.Ф. Писаренко. *Спектроскопия кристаллов.* Наука, Л. (1972). С. 193–195.
- [7] М. Shiber. *Solid State Commun.* **2**, 261 (1964).
- [8] В.Ф. Писаренко. Докт. дис. Краснодар (1976). 334 с.
- [9] М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов, А.А. Лозовских, Б.В. Шульгин, Д.В. Райков. Проблемы спектроскопии и метрометрии. Межвуз. сб. тр. ГОУ УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2002). В. 9. Ч. 2. С. 60–64.