

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

© 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 $\text{NaF}:\text{Eu}$ 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 Eu^{2+} в неэквивалентных кристаллографических позициях, а также полосу свечения при 610 нм, связанную с ионами Eu^{3+} . Кроме того, для облученных образцов $\text{NaF}:\text{Eu}$ 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 $\text{NaF}:\text{U}$ 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 NaF по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ), таким как Eu^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ce^{3+} и 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 $\text{NaF}:\text{Eu}$ сосредоточен в области 500–700 нм. Максимум спектра расположен при 608.7 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в ионе 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 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 $\text{NaF}:\text{Eu}$ 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 $\text{NaF}:\text{Eu}$ с содержанием европия (Eu_2O_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 $\text{NaF}:\text{Eu}$ измерялись с помощью установки, созданной на базе циклотрона Уральского государственного технического университета. Установка имеет камеру облучения и систему регистрации, состоящую из полихроматора фирмы Oriel и ПЗС-линейки. Поверхностные слои образцов в процессе их облучения (флюенс доходил до 10^{15} cm^{-2}) окрашивались.

3. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения исходных образцов $\text{NaF}:\text{Eu}$ 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 Eu в кристаллах 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 $\text{NaF}:\text{Eu}$, 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 $\text{NaF}:\text{Eu}$ (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 O^{2-} и расположенной при 285 нм.

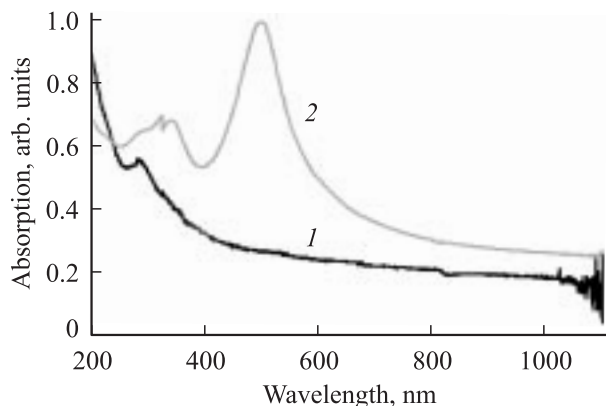


Рис. 1. Спектры поглощения необлученного (1) и облученного (2) кристалла NaF:Eu.

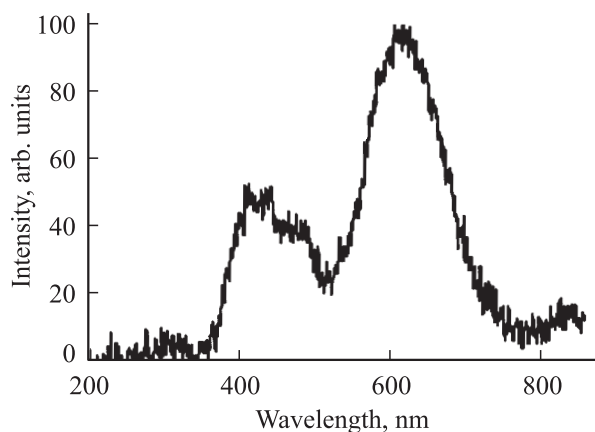


Рис. 2. Спектр ионoluminesценции кристаллов NaF:Eu.

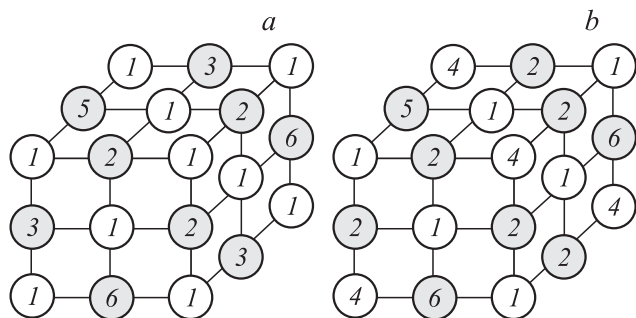


Рис. 3. Модели парных центров $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ в кристаллах NaF с компенсацией избыточного заряда за счет вакансий иона натрия (a) или за счет примесных ионов кислорода, замещающих ионы фтора (b). 1 — ион F^- ; 2 — ион Na^+ ; 3 — вакансия иона Na^+ ; 4 — ион O^{2-} ; 5 — ион Eu^{2+} ; 6 — ион 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 Eu^{2+} , находящимися в неэквивалентных кристаллографических позициях, и полоса в красной области спектра (~ 610 nm). Последняя по своему положению близка к полосе Eu^{3+} (608.4 nm), обнаруженной ранее в тех же самых кристаллах Писаренко [8]. Другие полосы ионов Eu^{3+} , зарегистрированные в [8], из-за интенсивного свечения центров окраски проявляются весьма слабо. Появление полосы свечения ионов Eu^{2+} может быть связано с образованием ионов 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 Ho^{3+} и 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 Eu^{2+} и Eu^{3+} (рис. 3). Компенсация избыточного заряда кластера (Eu^{2+} , Eu^{3+}) в решетке NaF происходит либо за счет вакансионного механизма (рис. 3, a), либо за счет примесных ионов кислорода O^{2-} (рис. 3, b).

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.