

ВЫРАЩИВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ ДИСПРОЗИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных выращиванию и исследованию кристаллов, активированных редкими землями. Интерес к группе редких земель объясняется такими свойствами элементов этой группы, которые позволяют получать люминофоры с яркой линейчатой люминесценцией и материалы для генераторов стимулированного излучения.

Элементы, объединенные в группу редких земель, обладают сходными свойствами, объясняющимися тем, что электронные оболочки O и P у них не изменяются, а дополнительные электроны заполняют более глубоко лежащую оболочку $4f$. Число электронов в ней меняется от 1 до 14. Недостроенная оболочка $4f$ включает свободные термы. В отсутствие возмущающего поля переход электронов между термами невозможен (запрет по l). Под влиянием электрического поля среды, например, кристаллической решетки, запрет снимается и переходы между уровнями оболочки $4f$, оставаясь маловероятными, разрешаются, а так как эти термы защищены от внешних влияний оболочкой инертного газа, то переходы между термами оболочки $4f$ обеспечивают наличие линейчатой люминесценции. (1)

Спектры люминесценции и спектры поглощения вещества всегда несут информацию об энергетических уровнях люминесцирующего центра, изучение которых очень важно в плане поисков лазерных материалов.

В настоящей работе проводится исследование оптических свойств щелочногалогидных кристаллов, активированных одним из элементов группы редких земель, диспрозием.

Оптические свойства иона Dy^{3+} .

Данные о поглощении и люминесценции иона Dy^{3+} приводятся в работе (1).

В спектре поглощения иона Dy^{3+} , как и в спектрах поглощения других редкоземельных ионов, наблюдаются полосы двух типов — сравнительно узкие полосы, лежащие в видимой области и близком ультрафиолете, и широкая полоса, лежащая в более далеком ультрафиолете и переходящая в континуум. Полосам

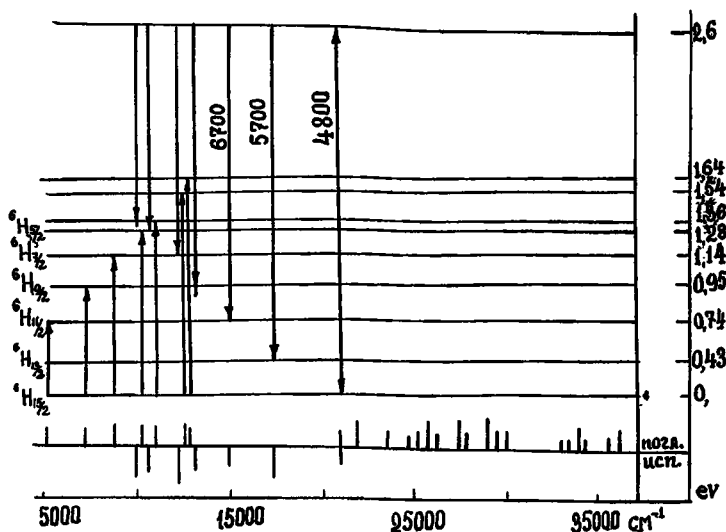


Рис. 1. Схема электронных уровней Dy^{3+} .

поглощения первого типа соответствуют в люминесценции узкие полосы, связанные с переходами между уровнями хорошо защищенной $4f$ — оболочки. Широкие полосы связаны с переходом электрона из f — оболочки на более внешние оболочки. Исходя из анализа данных по поглощению и люминесценции предлагается следующая схема электронных уровней (рис. 1). Основным уровнем у Dy^{3+} является уровень $6H_{15/2}$. Полосы поглощения отождествляются с переходами с основного уровня $6H_{15/2}$, $4f$ — конфигурации на уровни, принадлежащие термам $6F$ и $6P$. Кроме полос поглощения в видимой области и ультрафиолете наблюдаются полосы поглощения в инфракрасной области, которые отождествляются с переходами с основного уровня $6H_{15/2}$ на более высокие уровни того же основного терма $6H$ (см. рис. 1).

Как было сказано выше, под влиянием электрического поля кристаллической среды разрешаются переходы между уровнями

редкоземельного элемента, используемого в качестве активатора. Наблюдаемые линии в спектре люминесценции дают богатую информацию о симметрии поля и структуре центра люминесценции (2).

Приведем некоторые данные о введении Dy^{3+} в качестве активатора в щелочноземельные фториды.

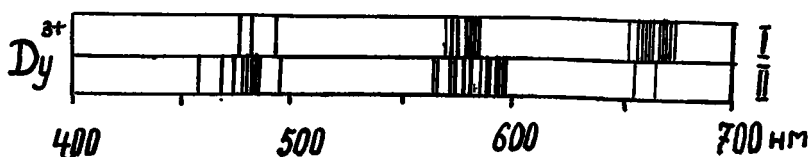


Рис. 2. Спектры люминесценции 1 и 2 типа Dy^{3+} в CaF_2 .

Этот вопрос исследовался в ряде работ, например, (2—6), где изучались спектры люминесценции Dy^{3+} и обсуждалась природа центров люминесценции. Для трехвалентных ионов редких земель наблюдались, в зависимости от условий выращивания, для одного и того же активатора, два типа спектров люминесценции (3).

- ион O^{2-}
- ион TR^{3+}
- ион F

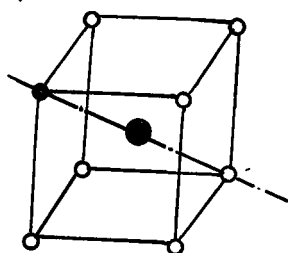


Рис. 3. Модель центра 1-го типа (по Феофилову).

Первый тип спектра, согласно терминологии Феофилова (3), возникает после прокалывания полученных кристаллов в открытом тигле при температуре 900—1000°C.

Второй тип спектра возникает в случае выращивания кристаллов в сильно восстановительных условиях.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции Dy^{3+} в CaF_2 (6) I и II типа.

Модели центров, ответственных на наблюдаемую люминесценцию, предлагаются, следуя идее микрокомпенсации заряда примесного иона (7,8,9), которая заключается в соблюдении принципа электрической нейтральности в пределах люминесцирующего центра. В модели для центра тип I (3) (см. рис. 3) компенсация осуществляется замещением одного из 8-и ионов фтора ионом кислорода. Возможность такого замещения обеспечивается близостью ионных радиусов O^{2-} и F^- (1,36 Å и 1,33 Å соответственно). Предполагается, что в центре типа II компенсация может осуществляться следующими способами: электроном или ионом F^- поблизости от центра; при наличии одновалентной примеси (Na^+) она может замещать один из катионов основы вблизи иона TR^{3+} . Справедливость модели для спектров типа I

подтверждается исследованиями магнитного расщепления линий (10), пьезоспектроскопического явления (11) и методом электронно-парамагнитного резонанса (12).

В работе (2) исследовалась люминесценция Dy^{3+} типа «спектр I» (по Феофилову) в CaF_2 . Спектры люминесценции получены с дифракционной решеткой. Спектр Dy^{3+} состоит из 3-х подгрупп линий и сходен со спектром типа I.(6). Эти три группы линий отождествляются с переходами между состояниями свободного иона ${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, ${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, ${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$. Термы этих состояний соответствуют 20900 см^{-1} (${}^6F_{11/2}$), 5800 см^{-1} (${}^6H_{11/2}$), 3500 см^{-1} (${}^6H_{13/2}$), 0 см^{-1} (${}^6H_{15/2}$). Длины волн линий в наблюдаемых группах лежат в следующих границах: $4895\text{ \AA} - 4717\text{ \AA}$, $5827\text{ \AA} - 5673\text{ \AA}$, $6719\text{ \AA} - 6569\text{ \AA}$. Число линий, полученных экспериментально, совпадает с рассчитанными по теории групп переходами между уровнями свободного иона, расщепленного полем O_h —симметрии. Это дает возможность автору сделать вывод о том, что симметрия поля кристалла $CaF_2 - Dy^{3+}$ есть O_h .

Спектр II для $CaF_2 - Dy^{3+}$ имеет больше линий, чем спектр I, в тех же спектральных областях, что свидетельствует о поле более низкой симметрии, чем O_h , которое и увеличивает число разрешенных переходов.

Данные электроннопарамагнитного резонанса для $CaF_2 - Dy^{3+}$ в случае спектра II типа, определяют симметрию кристаллического поля как тетрагональную и тригональную.

В работе (5) исследована люминесценция и поглощение кристаллов $CaF_2 - Dy^{3+}$, выращенных методом Стокбаргера во фторированной атмосфере. Спектры поглощения показали, что существуют три типа кристаллов, принадлежность к каждому типу определяется количеством кислорода, вошедшего изоморфно в кристаллическую решетку флюорита.

По данным электроннопарамагнитного резонанса I тип центров — центры тетрагональной симметрии, II тип — тригональной симметрии, симметрия III типа центров невыяснена. Авторы считают, как и в работе (2), что электронные переходы в центрах диспрозия соответствуют электронным переходам в свободном ионе Dy^{3+} . Примесь кислорода обуславливает появление специфических полос поглощения в коротковолновой области спектра. При поглощении в этих полосах обнаруживается сенсibilизированная люминесценция центров, поэтому авторы утверждают, что поглощение обусловлено кислородом, входящим в состав центра диспрозия.

Кроме указанных типов центров люминесценции, известно (13) о существовании центров кубической симметрии, т. е. таких, которые не обладают локальной компенсацией заряда. Возникают они в кристаллах, выращенных в сильно восстановительных условиях.

В работе (15) обсуждается вопрос о структуре ромбического центра. Изучение структуры центра люминесценции проведено методом ЭПР. Кристаллы $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$ выращивались в присутствии примеси кислорода. Наблюдался единственный спектр ЭПР, принадлежащий ионам Dy^{3+} в ромбическом центре. После облучения γ — квантами возникли два новых спектра ЭПР. Один из новых центров принадлежал ионам Dy^{3+} , находящимся в поле тригональной симметрии, второй — ионам Dy^{2+} . Авторы считают, что локальная симметрия поля, приводящего к спектру ромбического типа, возникает при наличии центра, способного захватывать электрон и переходить в тригональный центр. Таким центром, способным захватить электрон, может явиться вакансия иона фтора. Она должна образовываться, чтобы скомпенсировать избыточный отрицательный заряд, если в ближайшем окружении редкоземельного иона окажутся два иона кислорода, занимающие противоположные углы куба.

Доказательством существования такой вакансии является сдвиг магнитных осей парамагнитного иона в плоскости (110), который исчезает после облучения γ — лучами, и ион Dy^{3+} оказывается в поле тригональной симметрии.

Как видно, вопрос о структуре центра люминесценции, в состав которого входит редкоземельный ион, находится в центре внимания и требует дальнейших исследований. Поэтому полезными и интересными являются попытки введения редкоземельных ионов в среду с простейшей кристаллической решеткой — щелочногалоидные кристаллы.

О введении редкоземельных ионов в щелочногалоидные кристаллы.

Имеется некоторое число работ (16—26), посвященных выщипанию и исследованию свойств щелочногалоидных кристаллов, активированных редкими землями, что объясняется трудностями, возникающими при введении примеси, причиной которых является различие в зарядах одновалентных катионов основы и трехвалентных ионов редких земель. Сравнительно просто ввести в щелочногалоидную основу те ионы редких земель, которые могут легко образовывать двухвалентные катионы, например, Sm^{2+} , Eu^{2+} , Gd^{2+} .

Исследованию щелочногалоидных кристаллов с такими примесями посвящена большая часть указанных выше работ.

В работе (26) исследовались спектры излучения иона Eu^{2+} в гомологических рядах щелочногалоидных фосфоров. Несмотря на относительно хорошую экранировку электрона в редкоземельном активаторе, наблюдаются небольшие сдвиги максимумов полос излучения в зависимости от изменения внутрикристиалли-

ческого поля. Наиболее заметен сдвиг между $\text{NaBr} - \text{Eu}^{2+}$ и $\text{KBr} - \text{Eu}^{2+}$, он равен $0,04 \text{ eV}$. При увеличении постоянной решетки за счет изменений катиона максимум полос излучения смещается в коротковолновую сторону. При увеличении параметров решетки за счет аниона имеет место аналогичное явление. Автор проводит аналогию с фосфором $\text{NaCl} - \text{Sn}^{2+}$, для которого считает центр свечения состоящим из иона Sn^{2+} в узле решетки рядом с катионной вакансией.

Интересные предположения были сделаны в работе (24) о существовании в $\text{NaCl} - \text{Eu}^{2+}$ центров люминесценции двух типов, о чем свидетельствует появление в спектре возбуждения после низкотемпературного длительного отжига полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 265 \text{ нм}$, (до отжига наблюдалось только две полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 245 \text{ нм}$, и 335 нм); так как в работе (17) было установлено, что полосы 245 нм и 335 нм относятся к различным электронным переходам в одном и том же центре, расположенном в регулярном узле решетки, то появление полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 265 \text{ нм}$ связано с существованием центров II рода. Авторы представляют эти центры как комплексы из ионов активатора и ионных вакансий. В кристаллах $\text{KCl} - \text{Eu}^{2+}$ центров второго рода не обнаружено, хотя до обработки спектры люминесценции ($\lambda_{\text{макс}} = 417 \text{ нм}$) и возбуждения $\text{KCl} - \text{Eu}^{2+}$ и $\text{NaCl} - \text{Eu}^{2+}$ тождественны.

Центры люминесценции в $\text{KCl} - \text{Eu}^{2+}$ и $\text{NaCl} - \text{Eu}^{2+}$ отличаются радиационной устойчивостью. Судя по понижению всех полос возбуждения в $\text{NaCl} - \text{Eu}^{2+}$ после рентгеновского облучения, можно предположить, что ионизирующее излучение вызывает преобразование части центров свечения, причем большая часть этих центров преобразуется необратимо.

F — центры в кристаллах $\text{NaCl} - \text{Eu}^{2+}$ более стабильны, чем в чистых кристаллах, полуширина F — полосы больше по сравнению с чистым NaCl . Вероятно, это можно объяснить тем, что в результате рентгенизации образуются центры типа Z , полоса поглощения которых расположена под F — полосой. С точки зрения структуры центра люминесценции, в состав которого входит TR^{2+} , интересны результаты, приведенные в работе (25). Установлено, что Sm^{2+} в узле ассоциирует с соседней вакансией катиона по направлению (110), образуя центр симметрии C_{2v} .

В ряде работ (27,28), касающихся введения двухвалентных металлов в щелочногалоидные кристаллы, предлагаются аналогичные модели центров. В работе (28) на основе исследований методом ЭПР предполагается наличие центров 2-х типов, один представляет собой V^{2+} , замещающий ион Na^+ в NaCl , и катионную вакансию в ближайшем узле, а другой — V^{2+} с катионной вакансией в следующем ближайшем узле.

Введение же трехвалентных примесей в щелочногалоидные кристаллы исследовалось мало в силу трудностей введения этих ионов в основу с одновалентным катионом. Например, в работе

(29) выращивались кристаллы KCl , активированные Bi^{3+} , видоизмененным методом Стокбаргера. Системы $KCl - Bi^{3+}$ — нестабильны, хотя концентрация активатора и стабильность центров может быть повышена путем введения в кристалл небольших количеств S^{2-} . Спектральные характеристики $KCl - Bi^{3+}$ сложны и изменчивы. Образуются центры свечения нескольких типов, относительное число их с трудом поддается сознательному регулированию.

Трехвалентные ионы оказывают сильное поляризующее действие на окружающие ионы галоида, что усиливает гомеополарность связи активатор—анион.

Предполагается наличие в ближайшей окрестности примесного иона низкосимметричного поля, причем источник низкосимметричного поля — статичен.

Предполагается также, что по соседству с ионом Bi^{3+} существуют собственные или примесные точечные дефекты, которые должны затруднить переориентацию электронного облака и обеспечить условия для наблюдения поляризованной люминесценции, которая, действительно, наблюдалась при комнатных температурах.

Результаты введения трехвалентных ионов редких земель в щелочногалоидные кристаллы изложены в работах (21, 22, 23). В работе (21) приводятся спектры люминесценции Sm^{3+} в $NaCl$ и KCl , наблюдаются три группы линий с $\lambda_{\max} = 570, 620, 650 \text{ нм}$. В KCl Sm^{3+} входит значительно хуже, чем в $NaCl$.

В работе (22) описаны спектры люминесценции Pr^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} в кристаллах KCl , в работе (23) изложены результаты введения Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в $NaCl$. В зависимости от условий выращивания авторами были получены кристаллы с двумя типами центров люминесценции.

Для центров люминесценции первого типа характерно наличие, кроме линейчатой люминесценции редкоземельного иона, широкой синей полосы люминесценции с $\lambda_{\max} = 470 \text{ нм}$, происхождение которой пока не выяснено.

В центрах второго ряда синяя люминесценция отсутствует.

Спектр люминесценции $NaCl - Dy^{3+}$ (центры II рода) состоит из группы интенсивных линий в области 585 нм , связанных с переходом с единственного излучательного уровня $Dy^{3+} {}^6P_{11}$ на уровень ${}^6H_{13/2}$.

При $t^{\circ} = 77^{\circ}K$ люминесценции Dy^{3+} очень слаба. Авторы считают, что отчетливая тонкая структура спектров люминесценции, а также высокая прозрачность кристаллов $NaCl$, активированных трехвалентными ионами, указывает на то, что ионы редкоземельных элементов регулярно входят в решетку, видимо, замещая катионы; симметрия поля ниже кубической, имеет место сильное взаимодействие редкоземельных ионов с окружением, из-за чего в люминесценции участвует минималь-

ное число излучательных уровней. Это утверждение противоречит работе (2), где большое число линий в спектре люминесценции $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$ II типа связывается с полем более низкой симметрии, чем в $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$ I типа.

Однако, спектр люминесценции $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$, приведенный в работе (23), с группой линий только в области 585 нм отличается от спектра люминесценции $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$ (3) отсутствием групп линий в красной и голубой областях, хотя известно (4), что общий характер спектров люминесценции трехвалентных редкоземельных ионов сохраняется в активированных кристаллах, так как энергетические уровни оболочки $4f$ защищены и слабо подвержены внешним влияниям.

Небольшое число исследований, посвященных щелочногалоидным кристаллам, активированным трехвалентными редкими землями, не дают достаточного количества экспериментальных фактов, которые могли бы дать ответ на вопросы о структуре центра люминесценции в этом случае, о методах микрокомпенсации, о симметрии кристаллического поля, в котором находятся ионы TR^{3+} .

В настоящей работе приводятся некоторые экспериментальные данные, которые в какой-то степени помогут ответить на поставленные вопросы.

Нашей задачей, в первую очередь, явилось выращивание щелочногалоидных кристаллов с примесью одного из элементов группы редких земель — диспрозия.

Щелочногалоидные кристаллы обычно выращиваются методом Киропулоса (30) на воздухе. Преимущества этого метода заключаются в сравнительной простоте установки и в возможности выращивать качественные монокристаллы нужной величины. Этим методом выращивают щелочногалоидные монокристаллы с некоторыми примесями. Однако, если вводимыми примесями являются редкие земли, этот метод оказывается непригодным из-за легкой окисляемости редких земель. Поэтому выращивание необходимо проводить в вакууме или в инертной атмосфере.

В частности, $\text{CaF}_2 - \text{TR}^{3+}$ выращивался в вакууме методом, описанным в работе (31), где за основу берется метод Обреимова и Шубникова (32) и его усовершенствованный вариант Бриджмена — Стокбаргера.

Из-за высокой активности паров фтористых соединений установка для выращивания $\text{CaF}_2 - \text{TR}^{3+}$ должна удовлетворять целому ряду требований к конструкции и материалам. В случае выращивания щгк с примесями редких земель установка может быть упрощена.

Такой упрощенный вариант выполнен нами в лаборатории. Общий вид изготовленной нами печи показан на рис. 4.

Нагревательный элемент печи мощностью 1,5 *квт* выполнен из нихромовой проволоки с различной плотностью намотки на

шамотовом цилиндре. При общей длине печи 300 мм более плотная намотка сделана на протяжении 150 мм. При указанной намотке в печи образуются две зоны с разностью температур на границе 80—120°. Печь может двигаться по направляющим рельсам со скоростями 10—60 мм/час. Печь уравновешена противовесом и ее движение осуществляется механизмом лентопротяжного тракта, используемого в регистр. приборах типа НЗ73. Печь движется относительно кварцевой трубы длиной 900 мм, диаметром 35 мм. Сверху труба закрывается штуцером, через который проводится откачка и поддерживается вакуум порядка 10^{-3} мм рт. ст. К штуцеру на нихромовой проволоке подвешивается кварцевый тигель с хорошо пригнанной крышкой, длина тигля 14 см, диаметр 30 мм, конец тигля оттянут.

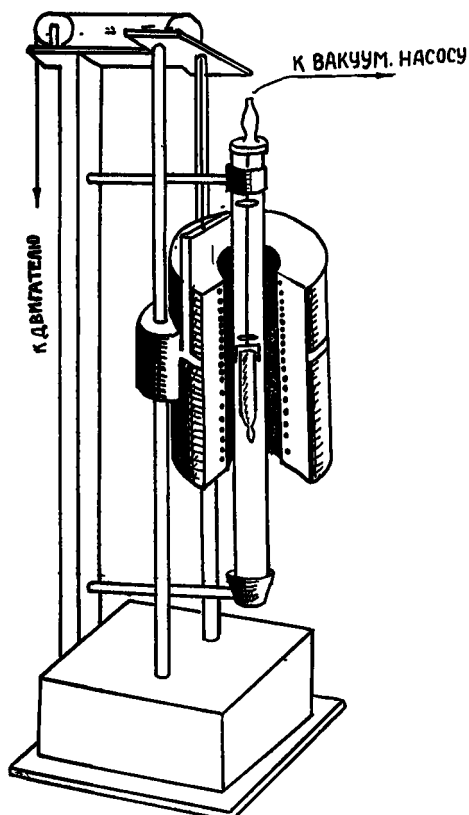


Рис. 4. Установка для выращивания щелочногалогидных кристаллов, активированных редкими землями.

Процесс роста кристалла начинается, когда при движении печи вверх оттянутый конец тигля попадает в зону с более низкой t° .

Описанная установка позволяет получать кристаллы, размеры которых определяются размерами тигля.

Другой метод, примененный нами для выращивания щелочногалогидных кристаллов с примесями редких земель, описан в работе (19) и заключается в опускании эвакуированной кварцевой ампулы в печь, где имеется градиент температур.

Весьма существенное влияние на результаты опыта оказывает подготовка исходных материалов.

Для выращивания использовались KCl и NaCl в виде монокристаллов, выращенных из «ОСЧ» — солей в Харьковском НИИ «Монокристалл».

Присадками служил DuI_3 , марки «чистый» и $DuCl_2$, марки «ХЧ». В силу гигроскопичности солей редких земель и последую-

щего влияния воды на процесс вхождения редких земель в шгк, исходные материалы предварительно прогревались при t° порядка 100° при одновременном откачивании воздуха (форвакуум 10^{-2} мм рт. ст.) в течение 3-х часов.

Условия, при которых происходило выращивание, варьировались.

1. В печь или ампулу добавлялся в качестве восстановителя металлический Na (кристаллы серии А).

2. Выращивание велось во фторирующей атмосфере (кристаллы серии В).

3. Выращивание происходило с добавлением к исходным веществам небольшого количества кристаллической серы (кристаллы серии С).

Варьировался катион основы с целью выяснения влияния его ионного радиуса на образование и структуру примесного центра, так как ионный радиус Na^+ (0,98) ближе к Dy^{3+} (0,91), чем ионный радиус K^+ (1,33). (33).

Полученные кристаллы обладают высокой прозрачностью и при соответствующем возбуждении люминесцируют.

Изучались абсорбционные и люминесцентные свойства выращенных кристаллов, производилась обработка электролитическим окрашиванием на воздухе и обесцвечиванием.

Спектры поглощения изучались на СФ-4, а спектры люминесценции фотографировались на ИСП-51. Спектры поглощения и люминесценции получены при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Спектры люминесценции

Кристаллы серии А ($\text{KCl} - \text{Dy}$ и $\text{NaCl} - \text{Dy}$) имеют в спектре люминесценции широкую полосу в области 610—670 нм (рис. 5а). Интенсивность люминесценции невелика. Кристаллы возбуждаются широкой полосой 240—360 нм (возбуждение осуществляется лампой СВД-120А).

После электролитического окрашивания на воздухе с танталовых электродов при температуре 530—560°С и последующего обесцвечивания яркость люминесценции значительно возрастает, однако, в спектре люминесценции по-прежнему остается одна широкая полоса.

Кристаллы серии В ($\text{KCl} - \text{Dy}$) имеют в спектре люминесценции три группы линий в областях, совпадающих с положением групп линий 582—567 нм, 672—656 нм и 489—470 нм (2) для $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+*}$ (рис. 5). Люминесценция возбуждается той же

* Пользуемся случаем поблагодарить В. А. Архангельскую за любезно предоставленные кристаллы.

лампой с фильтром УФС II, полоса пропускания которого имеет $\lambda_{\text{макс}} = 360 \text{ нм}$. Кристаллы серии С, в зависимости от катиона основы, дают несколько различные спектры люминесценции, но в основном, положение групп линий совпадает с положением соответствующих групп линий в $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$. При возбуждении люминесценции использовался фильтр УФС II. Люминесценция $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$ значительно интенсивнее, чем $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$. Кроме

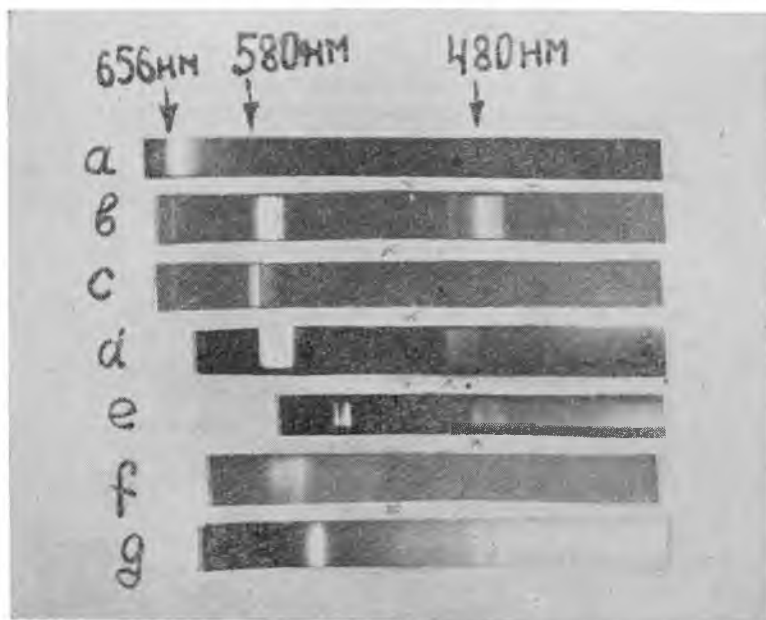


Рис. 5. Спектры люминесценции:

a) $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ (серия А); *б)* $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$; *с)* $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$ (серия СП, пленка аэрофото—800, панхром); *д)* $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$ (серия СП, пленка РФ—3, обладающая пониженной чувствительностью в красной области); *е)* $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$ (серия С1, пленка РФ—3); *ф)* $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ (серия С, пленка РФ—3); *г)* $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ (серия В, пленка РФ—3); Линии, обозначенные 1, 2 принадлежат возбуждающей лампе.

того, спектр люминесценции $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ отличается от спектра люминесценции $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$, меньшим количеством линий и большей шириной их.

Образцы, выбранные из различных участков кристалла $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$, дают спектры люминесценции двух типов, отличающихся тем, что в спектрах одних образцов (С1) (рис. 5 *е*) наблюдаются все три вышеуказанные группы линий, а в других (СII) (рис. 5 *с*, *д*) либо отсутствует, либо малоинтенсивна группа «голубых» линий, а группа «желтых» линий отличается от С1 расположением и интенсивностью линий.

II. Спектры поглощения

В данной работе приводятся только спектры поглощения кристаллов серии А.

На рис. 6а приведен спектр поглощения кристаллов серии А, выращенных в вакуумной печи, а на рис. 7а — выращенных в кварцевой ампуле, на рис. 7с приведен для сравнения спектр поглощения $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$. Из рисунков видно, что спектр поглощения кристаллов, выращенных в ампуле, отличается от спектра поглощения кристаллов, выращенных в вакуумной печи, интенсивностью группы полос поглощения в области 210—230 нм и интенсивностью широкой полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 260$ нм. Нужно отметить, что люминесценция кристаллов, выращенных в вакуумной печи, ярче.

После электролитического окрашивания и обесцвечивания, результатом которого явилось увеличение яркости люминесценции, в спектрах поглощения произошли следующие изменения: изменилось число полос поглощения в области 210—230 нм и возросла их интенсивность в кристаллах, выращенных в ампуле, значительно возросло поглощение в широкой полосе с $\lambda_{\text{макс}} = 260$ нм (рис. 7в). Следует отметить наличие поглощения в области 200—300 нм в $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$, которое в работе (5) связывается с поглощением кислорода, вошедшего в решетку кристалла при выращивании. В спектрах кристаллов, выращенных в вакуумной печи, после электрической обработки происходит небольшое увеличение интенсивности вышеуказанных полос (рис. 6).

Обсуждение результатов.

1. В кристаллах серии А не наблюдается линейчатой люминесценции, которая является характерным свойством трехвалентных ионов редких земель. Однако, высокая прозрачность кристаллов и отсутствие неоднородностей в выращенных кристаллах говорит о вхождении вводимых примесей в кристаллы. Трудно что-либо сказать о зарядности Dy в этом случае, но можно предположить, что или Dy вошел в кристалл не в трехвалентном состоянии или Dy находится в окружении, не разрешающим переходы в 4f-оболочке. Таким окружением может быть ближнее и дальнее кислородное окружение. Так как интенсивность люминесценции увеличивается после электролитической обработки и после закалки, то можно предположить, что люминесценция имеет сенсibilизированный характер, в результате окрашивания и нагревания в воздухе происходит диффузия ионов кислорода. Последующая закалка приводит к уменьшению количества ионов кислорода в ближнем окружении редкоземельного

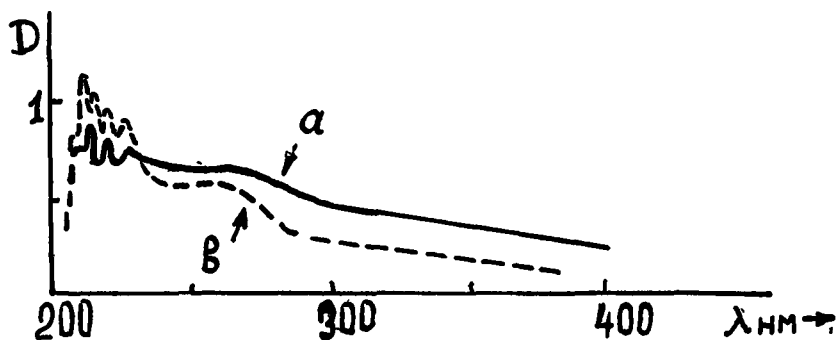


Рис. 6. Спектр поглощения KCl-Dy (серия А), выращенного в кварцевой печи: а) до обработки электролитическим окрашиванием и обесцвечиванием, б) после обработки.

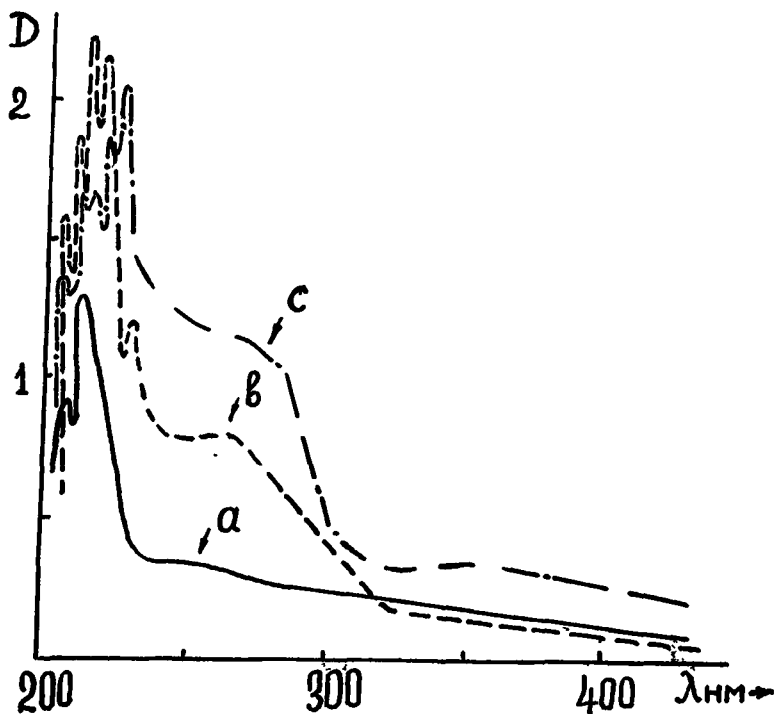


Рис. 7. Спектр поглощения KCl-Dy (серия А), выращенного в кварцевой ампуле. а) Спектр поглощения до обработки. б) Спектр поглощения после обработки. в) Спектр поглощения $\text{CaF}_2\text{-Dy}^{3+}$.

иона и увеличению количества ионов, ответственных за поглощение в полосах 220—260 *н.м.*

2. Наблюдаемые группы линий в спектрах люминесценции кристаллов серии *B* и *C*, совпадение их положения с наблюдаемыми линиями в $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$ несомненно говорят о том, что в состав центра люминесценции входит Dy^{3+} . Наблюдаемые переходы можно отождествить с переходами (2) с ${}^6F_{11/2}$ на ${}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$, расщепленными кристаллическим полем.

Выращивание кристаллов во фторирующей атмосфере приводит к предположению о возможности компенсации заряда двумя катионными вакансиями и возникновению поля низкой симметрии.

3. Различие в спектрах люминесценции $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ (*B*) и $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ (*C*) говорит, вероятно, о различии в структуре центра, причиной которого явились условия выращивания. Введение серы при выращивании генерирует *V*-центры, и, следовательно, катионные вакансии, кроме того, можно предположить замещение иона Cl^- ионом S^{2-} в доминирующем центре, что возможно благодаря близости их ионных радиусов. Это может привести к появлению различных центров люминесценции, с различным механизмом компенсации заряда, например, ионом S^{2-} и катионной вакансией, двумя ионами S^{2-} . Это должно сказаться на спектрах люминесценции. Действительно, среди кристаллов серии *C* есть такие, у которых в спектре люминесценции нет группы «голубых» линий или она очень слаба и наблюдаются различия в группе «желтых».

Наблюдается различие в спектрах люминесценции $\text{NaCl} - \text{Dy}^{3+}$ (*C*) и $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ (*C*), заключающееся в том, что в $\text{KCl} - \text{Dy}^{3+}$ (*C*) группа «желтых» линий более размыта, а группа голубых линий гораздо менее интенсивна. Вероятно, это говорит о более сильном взаимодействии со средой в случае KCl и о существенном влиянии на спектр люминесценции, а, следовательно, и на структуру центра размера ионного радиуса катиона основы.

Изложенные результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Трехвалентные ионы редких земель, в частности Dy^{3+} , при условиях выращивания серий *B* и *C* регулярно входят в решетку, замещая катионы.

2. В результате выращивания щелочногалоидных кристаллов с Dy^{3+} получаются центры люминесценции различных типов.

3. Одним из вероятных способов микрокомпенсации заряда в центре люминесценции может быть образование комплексов Dy^{3+} с катионными вакансиями и ионами S^{2-} .

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ельяшевич. Спектры редких земель. М., 1953.
2. N. Rabiner. Phys. Rev. 132, 224, (1963).
3. П. П. Феофилов. Материалы V совещания по люминесценции. т. 3, изд. АН ЭССР, Тарту, 1957.
4. П. П. Феофилов. Изв. АН, сер. физ. 26, 435, (1962).
5. Ю. К. Воронько, В. В. Осико, В. Т. Удовенчик, М. М. Фур-сиков. Физика твердого тела. 7, 267, 1965.
6. И. В. Степанов, П. П. Феофилов. ДАН СССР, 108, 615, (1956).
7. З. А. Трапезникова. ДАН СССР. 74, 465, (1950).
8. З. А. Трапезникова. Ж. ЭТФ. 21, 283, (1951).
9. W. A. Runciman. Brit. J. Appl. Phys. 4, 78, (1955).
10. В. А. Архангельская, П. П. Феофилов. Оптика и спектроскопия, 4, 602 (1958).
11. А. А. Каплянский и др. Оптика и спектроскопия. 7, 677, 683 (1959)
- 10, 165, 368 (1961).
12. J. Siegro. J. Chem. Phys. 34, 2183 (1961).
13. W. Hayes, W. Twidell. Proc. Phys. Soc. 79, 1295 (1962)
14. В. А. Архангельская. ИАН СССР, сер. физ. 29, 1965.
15. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, А. И. Рыбалтовский, Физика твердого тела. 7, 3234, 1965.
16. Л. М. Шамовский, Ю. Н. Жванко, Материалы VII совещания по люминесценции. Тарту, 1959, стр. 66.
17. Я. Я. Кирс, А. И. Лайсаар. Труды ИФА АН ЭССР, 18, 86 (1960).
18. Я. Я. Кирс, А. И. Лайсаар. Труды ИФА АН ЭССР, 12, 42 (1960).
19. В. Е. Карапетян, Б. И. Максакон, П. П. Феофилов. Оптика и спектроскопия. 14, 441, 1963.
20. А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Оптика и спектроскопия. 16, 264, (1964).
21. А. В. Долгополова, Л. В. Ковалева, С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Оптика и спектроскопия, 17, 141, (1964).
22. Б. С. Скоробогатов, С. А. Сазонова, А. В. Долгополова, Л. В. Ковалева. Оптика и спектроскопия. 16, 538, (1964).
23. Б. С. Скоробогатов, С. А. Сазонова, А. В. Долгополова, Л. В. Ковалева, ИАН СССР, сер. физ. 29, 406, (1965).
24. И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева, Г. Ф. Добржанский, И. Г. Магарил, М. Д. Казинцева. ИАН СССР, сер. физ. 29, 409, (1965).
25. W. E. Bron. W. R. Heller. Phys. Rev. 136, A1433, (1964).
26. Л. Лембра. Труды ИФА. АН ЭССР, 26, 51 (1964).
27. Н. Г. Политов. Труды института физики АН ГССР, V, Тбилиси, 1957, ст. 77.
28. G. Kuwabara. Phys. Rev. 138, A99, (1965).
29. Ч. Б. Лущик, Н. Е. Лущик, С. Г. Зазубович, И. А. Мууга. Физика щелочногалогидных кристаллов, Рига, 1962.
30. Kugorulos, Zeits. amarg. und Allg. Chem. 154, 303 (1925).
31. И. В. Степанов, П. П. Феофилов. Доклады на I совещании по росту кристаллов. 5—10/III—1956 г.
32. I. Obreimov, L. Sshuhnikov. Z. Phys. 25, 31, (1924).
33. Краткая химическая энциклопедия. т. II, Москва, 1963, ст. 311.