

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (TR^{3+}) ИОНАМИ Eu^{2+}
В КРИСТАЛЛАХ $NaBr$

В.Ф.Писаренко, Б.Д.Султан

В кристаллах $NaBr - Eu^{2+} - TR^{3+}$ наблюдается эффективная передача энергии от Eu^{2+} к трехвалентным редкоземельным ионам: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} и Er^{3+} . Интенсивность люминесценции этих ионов при этом увеличивается на два – три порядка.

Ранее сообщалось об эффективной сенсибилизации люминесценции Ho^{3+} ионами Eu^{2+} в $NaBr$ [1 – 3]. Передача энергии от Eu^{2+} к Eu^{3+} и Sm^{3+} отмечена в $CaSO_4$ [4], в NaF [5], окисульфидах [6] и к Ho^{3+} в CaF_2 [7]. Однако во всех этих случаях, в отличие от $NaBr - Eu^{2+} - TR^{3+}$, яркость люминесценции возрастает незначительно.

Считается, что нижние уровни возбужденного состояния иона Eu^{2+} представляют собой результат стимулированного взаимодействия конфигураций $4f^7$ и $4f^65d^1$. Из-за взаимодействия иона Eu^{2+} с локальными и кристаллическими колебаниями [8] спектры поглощения и люминесценции их проявляются как широкие полосы со значительными стоксевыми потерями (порядка 5000 см^{-1}).

Полоса люминесценции (максимум 444 нм , полуширина 1600 см^{-1} , полоса неэлементарна) Eu^{2+} перекрывается со спектрами поглощения большинства трехвалентных ионов редкоземельных элементов. Так как в большинстве случаев упомянутое перекрытие имеет место для линий TR^{3+} , связанных с переходами на метастабильные уровни, из-за больших стоксовых потерь в люминесценции Eu^{2+} можно ожидать резонансную передачу [9] энергии от Eu^{2+} к TR^{3+} .

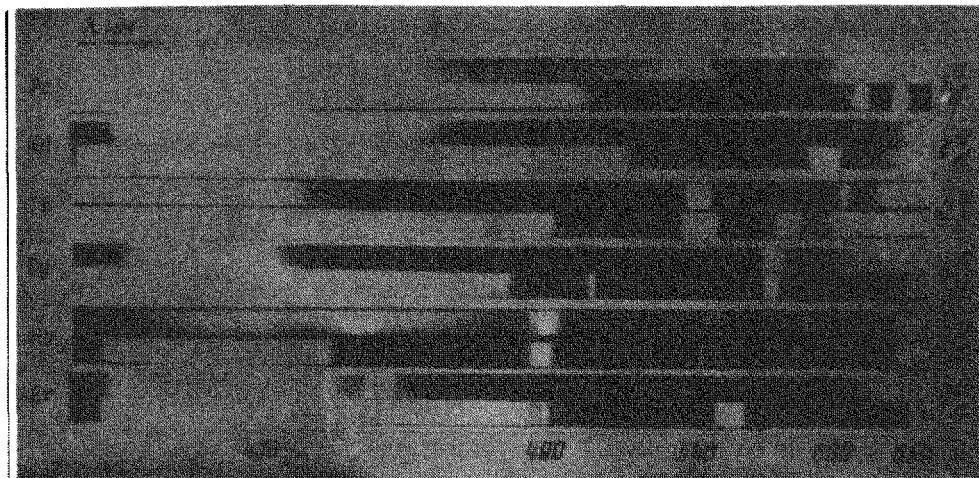
С целью проверки этой гипотезы были выращены монокристаллы $NaBr - Eu^{2+}(1 \cdot 10^{-2} \text{ мол.}\%) + TR^{3+}(5 \cdot 10^{-3} \text{ мол.}\%)$ ($TR^{3+} = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er$) по методике, описанной в работе [2], и исследованы спектры люминесценции и возбуждения этих кристаллов.

Оказалось, что в спектрах возбуждения всех упомянутых TR^{3+} присутствуют полосы с максимумами $335, 350$ и $375, \text{ нм}$, в точности соответствующие поглощению иона Eu^{2+} в $NaBr$ [10].

Кинетика высовечивания Eu^{2+} изменяется, в ней появляется компонента, зависящая от концентрации TR^{3+} (t меняется от $2,3 \cdot 10^{-7}$ до $3,9 \cdot 10^{-7} \text{ с}$). Яркость люминесценции TR^{3+} в таких кристаллах при одинаковом возбуждении увеличивается по сравнению с яркостью свечения $NaBr - TR^{3+}$ в $100 - 1000$ раз.

На рисунке приведены спектры люминесценции $NaBr - TR^{3+}$ (спектры "a") и $NaBr - TR^{3+} - Eu^{2+}$ (спектры "б"). Видно, что спектры "б" отличаются от спектров "a" (исключением являются спектры Tb^{3+} , которые в обоих случаях представлены переходами $^5D_4 - ^7F_J$). Это указывает на изменение условий возбуждения TR^{3+} . Особенно наглядно

это видно в случае Nd^{3+} , где излучательными оказываются не только уровни ${}^4F_{3/2}$, но даже ${}^4G_{7/2}$.



Спектры люминесценции монокристаллов $\text{Na Br} - \text{TR}^{3+}$ (а) и $\text{Na Br} - \text{TR}^{3+} - \text{Eu}^{2+}$ (б), полученные при возбуждении УФ – светом* в области 330 – 390 нм(77К)

Из сказанного следует, что во всех описанных выше случаях имеет место передача энергии от Eu^{2+} к TR^{3+} . Поскольку интегральный коэффициент поглощения в полосе f - d -поглощения Eu^{2+} на несколько порядков выше, чем f – f -поглощения TR^{3+} , то интенсивность люминесценции последних, даже при малых интегральных перекрытиях полос поглощения и люминесценции акцептора и донора соответственно, существенно увеличивается.

Авторы благодарят В.В.Попова за полезные дискуссии и А.Г.Тюлюпа за помощь в измерениях.

Кубанский
государственный университет

Поступила в редакцию
16 сентября 1974 г.

Литература

- [1] А.В.Акулинина, В.Ф.Писаренко. Спектроскопия кристаллов, Л., изд. Наука, 1973, стр. 211.
- [2] Б.Д.Суягин, В.Ф.Писаренко. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы (в печати).
- [3] В.Ф.Писаренко, Б.Д.Суягин. Вопросы физики диэлектриков и полупроводников, Белгород, 1974.
- [4] И.П.Быковский. Канд. диссертация, Л., 1970.
- [5] Г.Д.Потапенко, В.Ф.Писаренко. Оптика и спектроскопия, 32, вып. 1, 1972.
- [6] В.Л.Петров. Автореф. канд. диссертации, Свердловск, 1973.

- [7] T.F. Ewanizky. J. Appl. Phys., 38, 11, 4338, 1967; Л.В.Кирилюк, И.Я.Гильман, Л.А.Сорин, П.А.Суббота-Мельник. ЖПС, 13, 6, 1970.
- [8] А.А.Каплянский, П.П.Феофилов. Оптика и спектроскопия, 13, 235, 1962.
- [9] D.L. Dewter. J. Chem. Phys., 21, 5, 836, 1953.
- [10] П.С.Ивахненко, А.И.Вилиткевич. Дальневосточный физический сборник, Хабаровск, 1, 1971, стр. 147.