

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭПР КРИСТАЛЛОВ  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  И  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$

Г. Е. Архангельский, И. М. Болеста, Х. У. Мартинес,  
М. В. Фок

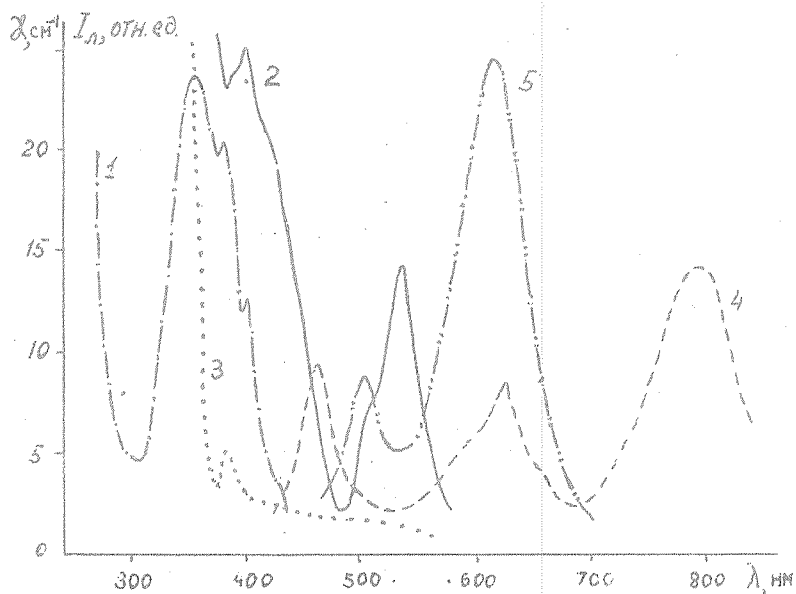
УДК 535.343.2; 535.373.1; 538.6

Показано, что в спектре поглощения и люминесценции кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  и  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  ряд полос обусловлен центрами  $\text{Eu}^{2+}$ . В  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  примесные ионы занимают несколько неэквивалентных позиций, связанных с ошибками наложения атомных слоев решетки.

Как было показано в /1,2/, ошибки наложения атомных слоев решетки сульфида цинка с некоторыми примесями проявляются в спектрах ЭПР, оптического поглощения, люминесценции и ее поляризации. Чтобы выяснить, связано ли это с особенностью решетки  $\text{ZnS}$ , или имеет более общий характер, были исследованы кристаллы  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$ , решетка которых, как известно, также склонна к образованию политипов, но существенно отличается по своему строению от  $\text{ZnS}$ . Результаты сопоставлялись с известными данными /3/ для кристаллов  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$ , аналогичных по структуре  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$ , но практически не имеющих политипов.

И те, и другие кристаллы, активированные европием, выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера из соли, предварительно очищенной комплексом физико-химических методов. При этом в зоне кристаллизации создавался высокий градиент температуры, чтобы предотвратить выпадение примеси в виде осадка вследствие значительного различия температур плавления активатора и основания. Кристаллы  $\text{CdI}_2$  и  $\text{CdBr}_2$  активировались соответственно  $\text{EuI}_3$  и  $\text{EuBr}_3$ , которые вводились в шихту в количестве 0,01-0,5 мол.%. Выращенные кристаллы  $\text{CdI}_2$  принадлежат к политипу 4H,  $\text{CdBr}_2$  - к политипу 6R, что установлено методами

рентгеноструктурного анализа. Спектры поглощения и люминесценции представлены на рис. 1.

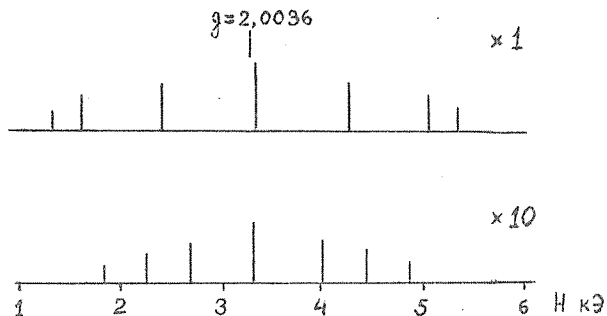


Р и с. 1. Спектры поглощения  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  (1),  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  (2),  $\text{CdI}_2$  (3) и люминесценции  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  (4),  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  (5) при  $T = 80 \text{ K}$

В спектрах поглощения  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  наблюдается широкая полоса  $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ нм}$  /3/. Коэффициент поглощения в ее максимуме, определенный методом двух толщин, составляет  $18\text{-}20 \text{ см}^{-1}$  при концентрации примеси  $N = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Сила осциллятора  $f = 8,1 \cdot 10^{-4}$  оценивалась по формуле Смакули-Декстера /4/. Такое значение  $f$  и наличие ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в этом кристалле /5/ позволяют предположить, что данная полоса в спектре  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  связана с межконфигурационными переходами  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$  в ионах  $\text{Eu}^{2+}$ .

Аналогичная полоса в спектрах поглощения  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  наблюдается в области 370–400 нм, совпадающей с областью края собственного поглощения и в полосе 334 нм, характерной для чистых кристаллов /6/. В отличие от  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  в спектрах поглощения кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  наблюдается еще одна интенсивная полоса

поглощения европия при 545 нм (с уступом в области 520 нм). Спектры ЭПР снимались на частоте 9420 МГц при температуре 77 и 300 К. Образцы ориентировались в резонаторе спектрометра по естественным плоскостям скола. Проведенные исследования показали, что образцы  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  имеют анизотропный спектр ЭПР, характерный для иона  $\text{Eu}^{2+} ({}^8\text{S}_{7/2})$ . Однако, в отличие от европия в  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  /5/, этот ион в решетке  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  образует несколько неэквивалентных парамагнитных центров с главной осью третьего (шестого) порядка, совпадающей с осью с кристалла. Наиболее интенсивен спектр типа I (рис. 2). В кристаллах с содержанием европия 0,1% интенсивность спектра типа II в 8-10 раз меньше. Кроме того, наблюдается еще более слабый спектр (типа III), который нами пока не исследован. Значительное анизотропное уширение всех линий ЭПР связано, по-видимому, с не строгой параллельностью атомных слоев решетки сформировавшегося кристалла.



Р и с. 2. Тонкая структура в спектре ЭПР центров  $\text{Eu}^{2+I}$  и  $\text{Eu}^{2+II}$  в кристалле  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  при 77 К. Указаны положения середины групп линий сверхтонкой структуры из 12 компонент

Достаточно высокая симметричность полученных спектров ЭПР относительно центральной линии тонкой структуры позволила для приближенного описания использовать гамильтониан /7/

$$\mathcal{H} = g\mu\text{H}\tilde{S} + \frac{1}{3} b_2^{\circ 0 0} + \frac{1}{60} b_4^{\circ 0 0} + \frac{1}{1260} b_6^{\circ 0 0} + A\tilde{I}.$$

Параметры гамильтониана, полученные из опыта, приведены в таблице (знак  $b_2^{\circ}$  принят положительным)

Центр	T-ра измер., К	g	$b_2^0, \text{э}$	$b_4^0, \text{э}$	$b_6^0, \text{э}$	$151 \text{ А, э}$	$153 \text{ А, э}$
$\text{Eu}^{2+}\text{I}$	300	$1,994 \pm 0,000\text{I}$	$389 \pm 3$	$-16 \pm 2$	$-1,6 \pm 1$	$26,5 \pm 1$	$11,5 \pm 1$
"	77	$1,996 \pm 0,00\text{I}$	$434 \pm 3$	$-18 \pm 2$	$-2 \pm 1$	$26,5 \pm 1$	$11,5 \pm 1$
$\text{Eu}^{2+}\text{II}$	77	$1,994 \pm 0,00\text{I}$	$249 \pm 3$	$-6 \pm 2$	$3,5 \pm 1$	$33,2 \pm 1$	$14,4 \pm 1$

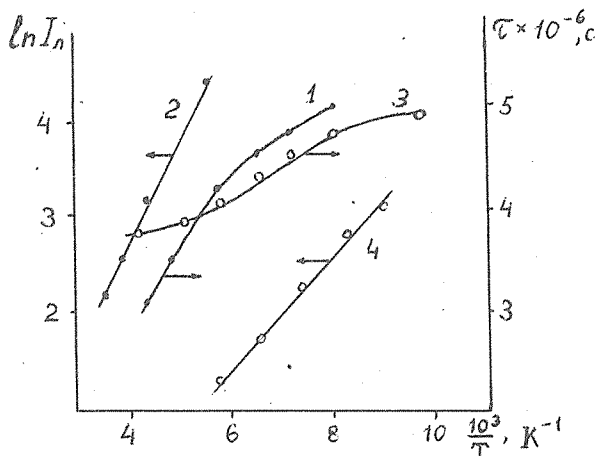
Наличие нескольких типов парамагнитных центров  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  указывает на то, что европий внедряется в решетку в две различные позиции. Поскольку ионный радиус  $\text{Eu}^{2+}$  ( $r_{\text{I}} = 1,20 \text{ \AA}$ ) не меньше, а даже превышает радиус иона  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r_{\text{I}}' = 0,97 \text{ \AA}$ ), ион европия в решетке  $\text{CdI}_2$  и  $\text{CdBr}_2$  занимает межузельные октаэдрические пустоты, замещая катион  $\text{Cd}^{2+}$ .

Спектр ЭПР типа I, как наиболее интенсивный, очевидно, принадлежит иону  $\text{Eu}^{2+}$  в решетке основного поли типа 4H. Спектр типа II связан, по-видимому, с политипом 2H или нерегулярными ошибками наложения, присутствующими в кристаллах  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  в небольших количествах. Наличие таких дефектов, дополнительных к основному политипу, приводит к образованию катионных позиций, отличающихся потенциалом кристаллического поля от исходных позиций в чистом политипе 4H, т.е. приводит к образованию парамагнитных примесных центров с различающимися параметрами.

Предположение о том, что центры типа II образованы европием в междоузельных позициях в решетке, следует отвергнуть, поскольку, как показали наши опыты, в кристаллах  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  при такой же, и даже большей концентрации европия обнаруживаются только центры  $\text{Eu}^{2+}$  в катионных позициях.

Люминесценция кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  и  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  малоинтенсивна, поэтому для возбуждения использовался азотный лазер ЛГИ-2Г ( $\lambda = 337,1 \text{ нм}$ , длительность импульса возбуждения - 8 нс, мощность 1,6 кВт). Время послесвечения определялось с помощью осциллографа С 7-8. В спектрах люминесценции  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  наблюдается полоса в области 455 нм /2/. При 80 К она имеет полуширину 0,14 эВ и  $\tau = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ , слабо зависящее от температуры (рис. 3). Температурное тушение данной полосы хорошо описывает-

ся формулой Мотта с энергией активации  $E_A = 0,12$  эВ, и ее можно приписать разрешенным дипольным переходам  $\Gamma_8 - {}^8S_{7/2}$  электронных конфигураций  $4f^6 5d$  и  $4f^7$  в центре  $\text{Eu}^{2+}$ . Ряд полос люминесценции в области 500–700 нм и полоса с максимумом при 770 нм ( $\tau = 4 \cdot 10^{-6}$  с) также носят явно выраженный примесный характер, но детально не исследовались.



Р и с. 3. Температурная зависимость времени затухания  $\tau$  и интенсивности люминесценции  $I_L$  в полосе 455 нм в  $\text{CdBr}_2\text{-Eu}$  (1,2) и в полосе 490 нм в  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  (3,4) при возбуждении лазерным светом 337,1 нм

В спектре люминесценции  $\text{CdI}_2\text{-Eu}$  наблюдаются две полосы при 490 и 540–580 нм, которые возбуждаются как в области собственного поглощения, так и в более длинноволновой области. Коротковолновая полоса неэлементарна, характеризуется  $\tau = 5 \cdot 10^{-6}$  с, слабо зависящим от температуры, и может быть связана со свечением центров  $\text{Eu}^{2+}$  в несколько различающихся позициях в решетке.

Следует отметить, что при охлаждении интенсивность люминесценции центров  $\text{Eu}^{2+}$  в обоих кристаллах растет быстрее, чем измеренное  $\tau$ . Это можно объяснить тем, что на исследуемые полосы накладывается свечение каких-то других центров с большим

т. Такие центры могут присутствовать, так как неактивированные кристаллы слабо люминесцируют приблизительно в тех же спектральных областях, что и активированные европием.

Авторы благодарны Н. Н. Григорьеву за обсуждение результатов работы.

Поступила в редакцию  
17 апреля 1981 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Е. Е. Букке, Н. Н. Григорьев, М. В. Фок, Труды ФИАН, 79, 108 (1974).
2. Г. Е. Архангельский и др., в кн. "Вопросы изомеризма и генезиса минеральных индивидов и комплексов". Часть 2, Элиста, Калмыцкий гос. ун-т, 1977 г., с. 311.
3. И. М. Болеста, А. Б. Лыскович, Х. У. Мартинес, X Уральское совещание по спектроскопии. Спектроскопия твердого тела, тезисы докладов, 1976 г., с. 65, 69.
4. D. L. Dexter, Phys. Rev., 101, 48 (1956).
5. М. Д. Глинчук и др., Физика низких температур, 2, 1203 (1976).
6. Н. М. Болеста, Укр. физ. журнал, 21, 28 (1976).
7. P. V. Dorain, Phys. Rev., 120, 1190 (1960).