

## ЛОКАЛЬНЫЕ ВАРИАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+} - \text{TR}^{3+}$

Ю. К. Воронько, Э. Н. Муравьев, И. А. Щербаков

В работах<sup>1,2,3</sup> показано, что в кристаллах  $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+} - \text{TR}^{3+}$  образуется семь типов оптических центров (о.ц.) L, M, N, M', N', N'' и Y, в отличие от  $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ , где о.ц. три — L, M и M'. В цитируемых работах обсуждаются модели этих о.ц. Знание абсолютных концентраций о.ц. в системе  $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+} - \text{TR}^{3+}$  позволит сделать важные выводы о величинах энергии связи между структурными элементами<sup>5,6</sup> и, кроме того, парные ромбические центры  $\text{M}(\text{Nd}^{3+}\text{F}_1 - \text{Nd}^{3+}\text{F}_1)$  и  $\text{M}'(\text{Nd}^{3+}\text{F}_1 - \text{TR}^{3+}\text{F}_1)$  делают удобным исследование взаимодействия между ионами  $\text{TR}^{3+}$ , что также требует знания их абсолютных концентраций.

### Исследуемые кристаллы и методика экспериментов.

Кристаллы  $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+} - \text{TR}^{3+}$  выращивались во фторирующей атмосфере по методике, изложенной в<sup>7</sup>. Были исследованы концентрационные серии как по  $\text{NdF}_3$ , так и по  $\text{TRF}_3$ . Исследовались спектры поглощения (переход  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ ) и спектры люминесценции (переходы  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  и  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) при температурах 4,2°K и 77°K, полученные при помощи дифракционного спектрометра ДФС-12.

Экспериментальные результаты. В работе<sup>3</sup> предложена методика уравнений баланса для определения вероятностей фиксированных переходов  $\text{Nd}^{3+}$  в центрах L, M и N и определены абсолютные концентрации этих центров. Используя значения вероятнос-

тей переходов  $Nd^{3+}$  и L, M и N центрах, полученные в<sup>3</sup>, можно составить четыре уравнения, в которые в качестве неизвестных входят вероятности фиксированных переходов  $Nd^{3+}$  в M', N', N'' и Y центрах.

$$\left\{ \begin{aligned} v_1 &= \sum_{p=4}^7 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(1,2)}(\nu) d\nu, \\ v_2 &= \sum_{p=4}^7 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(1,3)}(\nu) d\nu, \\ v_3 &= \sum_{p=4}^7 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(2,4)}(\nu) d\nu, \\ v_4 &= \sum_{p=4}^7 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(3,3)}(\nu) d\nu, \end{aligned} \right. \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{c^2}{8\pi} n^{(1,2)} - \sum_{p=1}^3 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(1,2)}(\nu) d\nu, \\ v_2 &= \frac{c^2}{8\pi} n^{(1,3)} - \sum_{p=1}^3 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(1,3)}(\nu) d\nu, \\ v_3 &= \frac{c^2}{8\pi} n^{(2,4)} - \sum_{p=1}^3 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(2,4)}(\nu) d\nu, \\ v_4 &= \frac{c^2}{8\pi} n^{(3,3)} - \sum_{p=1}^3 \frac{B_p \nu_p}{A_p} \int k_p^{(3,3)}(\nu) d\nu, \end{aligned}$$

сумма по  $p$  - суммирование по оптическим центрам, присутствующим в кристалле. Изменение  $p$  от 1 до 7 соответствует изменению членов, стоящих под суммами в центрах  $L, M, N, M', N', N''$  и  $Y$  соответственно;  $B_p$  - больцмановский множитель для  $p$ -го центра,  $\nu_p$  - частота фиксированного перехода в  $p$ -ом центре,  $A_p$  - вероятность фиксированного перехода в  $p$ -ом центре,  $c$  - скорость света в кристалле,  $k_p$  - коэффициент поглощения фиксированного перехода в  $p$ -ом центре,  $n$  - число частиц  $Nd^{3+}$  в  $1 \text{ см}^3$  кристалла; верхние индексы при  $k$  и при  $n$  означают, к каким концентрациям  $Nd^{3+}$  и соактиватора относятся  $n$  и  $k$ .

1,2	- концентрация $NdF_3$	0,07% вес.,	$TRF_3$	- 0,14% вес.
1,3	- " -	0,07% вес.,	-	0,21% вес.
2,4	- " -	0,14% вес;	-	0,35% вес.
3,3	- " -	0,21% вес;	-	0,21% вес.

Значения коэффициентов в этих уравнениях были получены из спектров поглощения перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ . Уравнения были решены для концентрационных серий кристаллов  $CaF_2 - Nd^{3+} - Dy^{3+}$ ,  $CaF_2 - Nd^{3+} - Ho^{3+}$ ,  $CaF_2 - Nd^{3+} - Er^{3+}$ . Их выбор определен тем, что в этих системах в спектрах поглощения отчетливо разрешены линии, принадлежащие различным о.ц. В спектрах поглощения остальных кристаллов не всегда разрешаются  $N, N'$  и  $N''$  линии. Оказалось, что для всех трех рассмотренных случаев у идентичных переходов в пределах ошибки  $A_{1M} = A_{1M'}$  и  $A_N = A_{N'} = A_{N''}$ . Результаты приведены в таблице 1. Анализ спектров люминесценции позволяет выяснить, соблюдаются ли равенства вероятностей идентичных переходов соответственно в  $M, M'$  и  $N, N', N''$  центрах при замещении  $Nd^{3+}$  другими  $TR^{3+}$ , а также проверить данные, полученные при помощи методики уравнений баланса. Действительно, если в спектрах люминесценции двух

Таблица 1

$A_L$ сек <sup>-1</sup>	$A_M$ сек <sup>-1</sup>	$A_{M'}$ сек <sup>-1</sup>	$A_N$ сек <sup>-1</sup>	$A_{N'}$ сек <sup>-1</sup>	$A_{N''}$ сек <sup>-1</sup>	$\gamma$ сек <sup>-1</sup>
12 ± 1	73 ± 10	73 ± 10	26 ± 2	26 ± 2	26 ± 2	29 ± 3

кристаллов, отличающихся концентрацией второй примеси, присутствуют линии по крайней мере двух "непотушенных" оптических центров, то можно, например, записать

$$\frac{I_L^{(1,2)}}{I_L^{(1,4)}} = r \frac{n_L^{(1,2)}}{n_L^{(1,4)}}, \quad (2)$$

$$\frac{I_{N''}^{(1,2)}}{I_{N''}^{(1,4)}} = r \frac{n_{N''}^{(1,2)}}{n_{N''}^{(1,4)}}, \quad (3)$$

где  $I_L^{(1,2)}$  и  $I_L^{(1,4)}$  - интенсивности одного и того же люминесцентного перехода в L центре  $Nd^{3+}$  при различных концентрациях соактиватора;  $I_{N''}^{(1,2)}$  и  $I_{N''}^{(1,4)}$  - интенсивность одного и того же люминесцентного перехода в N'' центре  $Nd^{3+}$  при различных концентрациях соактиватора;  $n_L^{(1,2)}$ ,  $n_L^{(1,4)}$ ,  $n_{N''}^{(1,2)}$ ,  $n_{N''}^{(1,4)}$  - число частиц  $Nd^{3+}$ , входящих в состав соответственно L и N'' центров при различных концентрациях соактиватора. Коэффициент r зависит только от условий возбуждения и одинаков в этих двух соотношениях. Тогда, если концентрации оптических центров определены правильно, то будет выполняться равенство:

$$\frac{I_L^{(1,2)} I_{N''}^{(1,4)}}{I_L^{(1,4)} I_{N''}^{(1,2)}} = \frac{n_L^{(1,2)} n_{N''}^{(1,4)}}{n_L^{(1,4)} n_{N''}^{(1,2)}} \quad (4)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 2. Соот-

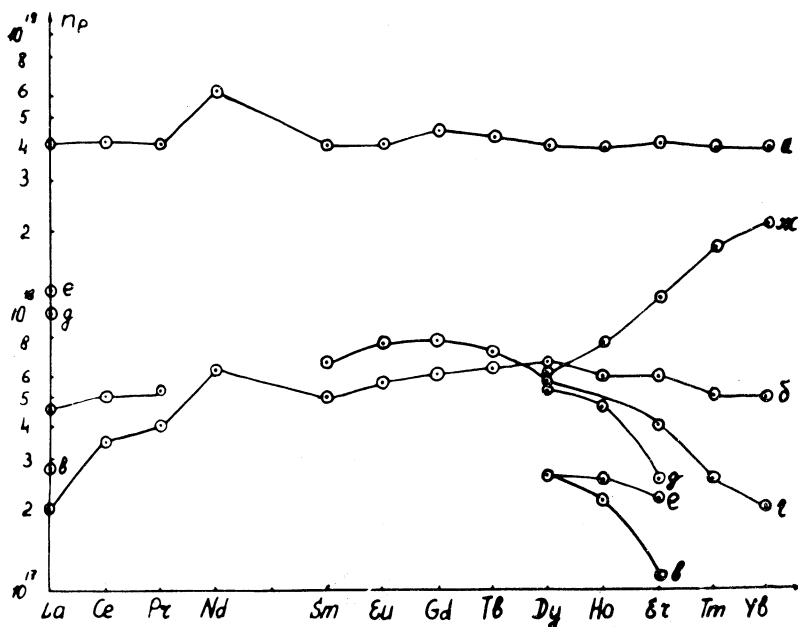
ношения проверены для L, M' и N'' центров в кристаллах  $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+} - \text{La}^{3+}$  и для центров L и Y в кристаллах, соактивированных тяжелыми редкоземельными примесями. Как видно из таблицы, равенства соотношений хорошо выполняются. Проверка проводилась как для перехода  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ , так и для перехода  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ .

Таблица 2

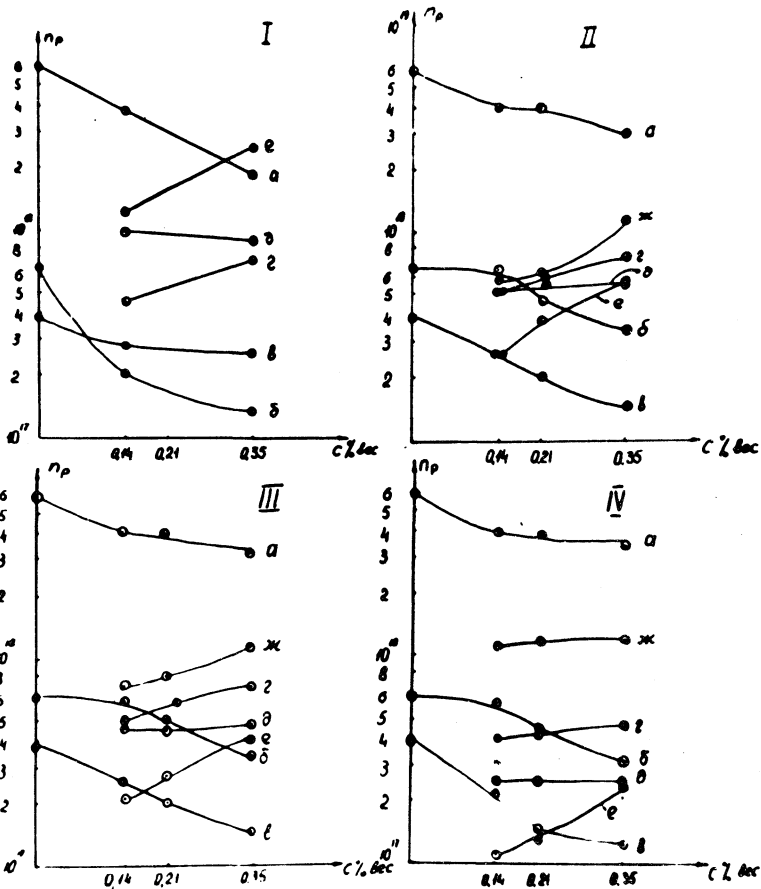
	Кристаллы	Непоту- шенные о.ц. при $T = 77^\circ\text{K}$	$\frac{I_L^{(1,2)} I_{M'}^{(1,4)}}{I_L^{(1,4)} I_{M'}^{(1,2)}}$	$\frac{n_L^{(1,2)} n_{M'}^{(1,4)}}{n_L^{(1,4)} n_{M'}^{(1,2)}}$
1	$\text{CaF}_2 - \text{Nd} - \text{La}$	L, M', N''	2,8	3,1
2	$\text{CaF}_2 - \text{Nd} - \text{Er}$	L, Y	-	-
3	$\text{CaF}_2 - \text{Nd} - \text{Tm}$	L, Y	-	-
4	$\text{CaF}_2 - \text{Nd} - \text{Yb}$	L, Y	-	-

	$\frac{I_L^{(1,2)} I_{N''}^{(1,4)}}{I_L^{(1,4)} I_{N''}^{(1,2)}}$	$\frac{n_L^{(1,2)} n_{N''}^{(1,4)}}{n_L^{(1,4)} n_{N''}^{(1,2)}}$	$\frac{I_L^{(1,2)} I_Y^{(1,4)}}{I_L^{(1,4)} I_Y^{(1,2)}}$	$\frac{n_L^{(1,2)} n_Y^{(1,4)}}{n_L^{(1,4)} n_Y^{(1,2)}}$
1	5	4,6	-	-
2	-	-	1,3	1,4
3	-	-	1,22	1,3
4	-	-	1,3	1,4

На основании полученных данных построены кривые абсолютных концентраций различных оптических центров в зависимости от того, какой ион является соактиватором  $\text{Nd}^{3+}$  (рис. 1, концентрация  $\text{NdF}_3$  0,07% вес., концентрация  $\text{TRF}_3$  0,14% вес). На рис. 2 построены зависимости абсолютных концентраций оптических центров  $\text{Nd}^{3+}$  от содержания второй примеси. Оптические центры  $\text{Nd}^{3+}$  в рассматриваемой системе



Р и с. 1. Абсолютные концентрации оптических центров в зависимости от соактиватора. Концентрация  $\text{NdF}_3$  0,07% вес; концентрация  $\text{TRF}_3$  0,14% вес. а - центры L, б - центры M, в - центры N, г - центры M', д - центры N', е - центры N'', ж - центры Y.



Р и с. 2. Концентрации оптических центров  $Nd^{3+}$  в зависимости от содержания соактиватора

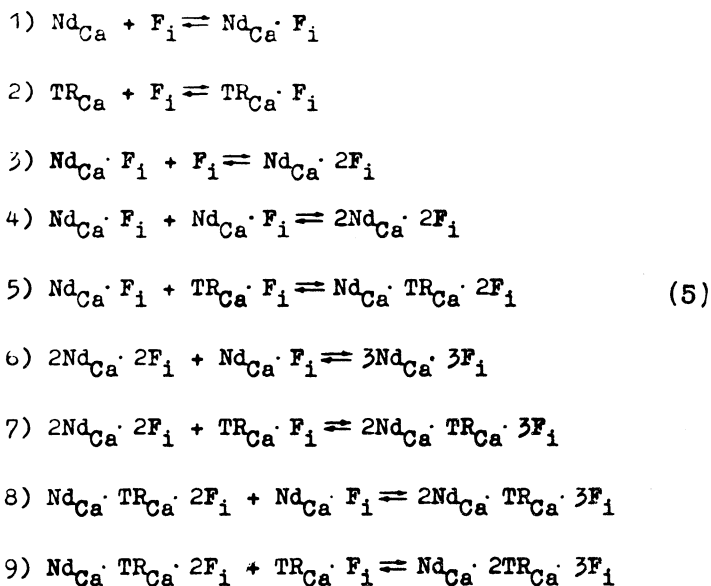
I. Кристалл  $CaF_2 + 0,07\%$  вес.  $Nd^{3+} - La^{3+}$ . а - центры L, б - центры M, в - центры N, г - центры  $M'$ , д - центры  $N'$ , е - центры  $N''$ .

II. Кристалл  $CaF_2 + 0,07\%$  вес.  $Nd^{3+} - Dy^{3+}$

III. Кристалл  $CaF_2 + 0,07\%$  вес.  $Nd^{3+} - Ho^{3+}$

IV. Кристалл  $CaF_2 + 0,07\%$  вес.  $Nd^{3+} - Er^{3+}$

участвуют в целом ряде сопряженных равновесий, которые можно представить следующим образом:\*)



В работе<sup>3</sup> показано, что равновесие (1) сдвинуто в сторону образования ассоциатов. Равновесие (2) сдвинуто в левую сторону при соактивации  $\text{Nd}^{3+}$  тяжелыми редкоземельными ионами, т.к. в этом случае в системе появляются свободные ионы  $\text{F}^-$  для образования центров  $\gamma$ . Кроме того ход кривой  $\mu$  на рис. 1 указывает на то, что энергия связи в тетрагональных центрах тяжелых  $\text{TR}^{3+}$  уменьшается с увеличением порядкового номера  $\text{TR}^{3+}$ . С этим связано образование тяжелых  $\text{TR}^{3+}$  кубических о.ц. в  $\text{CaF}_2^{8-23}$ . Соактивация  $\text{Nd}^{3+}$  легкими  $\text{TR}^{3+}$  не приводит к образованию центров  $\gamma$ , что говорит о том, что в этом

\*) Комплексные о.ц. N, N', и N'' условно представлены как тройные.



случае в системе нет свободных ионов  $F^-$  и, следовательно, энергия связи в тетрагональных о.ц. легких  $TR^{3+}$  велика. В соответствии с этим легкие  $TR^{3+}$  не образуют кубических о.ц. 3,9,12,15,23,24. Из рисунка 1 также видно, что энергия связи в ромбическом центре  $M' (Nd_{Ca}F_i - TR_{Ca}F_i)$  (где  $TR^{3+}$  - тяжелый редкоземельный ион) меньше, чем в парном центре  $M (Nd_{Ca}F_i - Nd_{Ca}F_i)$ , причем она уменьшается по мере перехода к иону  $Yb^{3+}$ . Обратная ситуация имеет место в случае соактивации  $Nd^{3+}$  легкими  $TR^{3+}$ . Здесь энергия связи  $Nd_{Ca}F_i - TR_{Ca}F_i$  (где  $TR^{3+} = La, Ce, Pr$ ) больше, чем в центре  $M$ , и наблюдается ее увеличение по мере движения к иону  $La^{3+}$ . Возрастание концентрации комплексных центров  $M', N'$  и  $N''$  при увеличении концентрации  $Nd^{3+}$  происходит в соответствии с законом действующих масс.

Таблица 3

Расщепление уровней  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2}$

Центр $M'$	${}^4I_{9/2}$ $\Delta E [cm^{-1}]$	${}^4F_{3/2}$ $\Delta E [cm^{-1}]$
Nd - La	38	48
Nd - Ce	38	45
Nd - Nd	36	42
Nd - Sm	34	36
Nd - Gd	35	33
Nd - Tb	-	35
Nd - Dy	-	29
Nd - Dy	30	29
Nd - Ho	31	27
Nd - Er	-	25
Nd - Tm	-	30
Nd - Yb	-	30

В таблице 3 приведены расщепления уровня  $Nd^{3+}$   ${}^4I_{9/2}$  (положение первой возбужденной штарковской

компоненты) и уровня  ${}^4F_{3/2}$  в зависимости от того, какой редкоземельный ион замещает  $Nd^{3+}$  в парном центре. Локальное внутрикристаллическое поле оптических центров  $M$  и  $M'$  может быть описано потенциалом вида<sup>25</sup>

$$V = \sum_{\substack{l=2 \\ \text{чет}}}^6 [V_{10}c_1^0 + V_{12}(c_1^2 + c_1^{-2})] + \\ + \sum_{\substack{l=4 \\ \text{чет}}}^6 V_{14}(c_1^4 + c_1^{-4}) + V_{66}(c_6^6 + c_6^{-6}) \quad (6)$$

где  $V_{lm}$  - коэффициенты кристаллического поля, а  $c_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_{lm}(\theta, \varphi)$  - неприводимые тензорные операторы. Для нахождения величин штарковских расщеплений уровня необходимо решить уравнение

$$\det |V_{nf} - E| = 0, \quad (7)$$

где  $V_{nf} = \langle f^n, \alpha, L, S, J, M_n | V | f^n, \alpha', L', S', J, M_f \rangle$  - матричный элемент оператора (6) между состояниями с различными проекциями  $M_n$  и  $M_f$ . Из уравнения (7) можно получить простое уравнение для величины  $\Delta E$  штарковского расщепления уровня  ${}^4F_{3/2}$

$$\Delta E = \frac{4\sqrt{12}}{75} \sqrt{B_{20}^2 - 2B_{22}^2}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) с использованием данных таблицы 1 были найдены пределы изменения параметров  $B_{22}$  и  $B_{20}$ . Затем на ЭВМ БЭСМ-4 были проанализированы решения уравнения (2) для уровня  ${}^4I_{9/2}$  с потенциалом (1) при изменении параметров  $B_{22}$  и  $B_{20}$  в вышеуказанных пределах с пробными параметрами 4-го и 6-го порядков, взятыми из<sup>26</sup>. При этом выяснилось, что при получаемом изменении параметров  $B_{22}$

и  $V_{20}$  уровни  ${}^4I_{9/2}$  сдвигаются не более, чем на  $5 \text{ см}^{-1}$ . Так как сдвиг первой возбужденной штарковской компоненты уровня  ${}^4I_{9/2}$ , измеренный экспериментально, такого же порядка (таблица 1), а основной вклад в энергии штарковских компонент уровня  ${}^4I_{9/2}$  дают параметры кристаллического поля с  $l = 4, 6$ , то, следовательно, изменение параметров кристаллического поля с  $l = 4, 6$  невелико. Неизменность вероятностей электродипольных переходов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $M, M'$  и в  $N, N', N''$  центрах объясняется тем, что изменение нечетных параметров высоких порядков также невелико.

Авторы выражают благодарность В. В. Осико за полезные советы и постоянное внимание к работе, С. Х. Батыгову за предоставление кристаллов, В. С. Федорову за помощь в проведении экспериментов и В. А. Мызиной и Н. И. Петруненко за помощь в оформлении работы.

Поступила в редакцию  
30 июня 1970 г.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kh. S. Bagdasarov, Ju. K. Voronko, A. A. Kaminski, L. V. Krotova, V. V. Osico. Phys. Stat. Sol., 12, 905 (1965).
2. Ю. К. Воронько, Р. Г. Микаэлян, В. В. Осико. ЖЭТФ, 53, 484 (1967).
3. Ю. К. Воронько, М. В. Дмитрук, В. В. Осико, А. М. Прохоров, И. А. Щербаков. Труды ФИАН т. 59 (в печати).
4. Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико. ЖЭТФ, 49, 420 (1965).
5. В. В. Осико. ФТТ, 7, 1294 (1965).
6. В. В. Осико. Неорганич. мат. 5, 3 (1969).
7. Ю. К. Воронько, В. В. Осико, В. Т. Удовенчик, М. М. Фурсиков. ФТТ, 7, 267 (1965).
8. W. Low. Phys. Rev., 134 A, 1479 (1964).

9. W. Low. Phys. Rev. 109, 265 (1958).
10. W. Low. Proc. Phys. Soc. (London), 76, 307 (1960).
11. R. W. Bierig, M. J. Weber. Phys. Rev., 132, 164 (1963).
12. J. M. Baker, W. Hayes, D.A. Jones. Proc. Phys. Soc. (London), 73, 942 (1959).
13. U. Ranon, W. Low. Phys. Rev., 132, 1609 (1963).
14. Ю. К. Воронько, Г. М. Зверев, Б. Б. Мешков, А. И. Смирнов. ФТТ 6, 2799 (1964).
15. J. M. Weber, R. W. Bierig. Phys. Rev., 134 A, 1492 (1964).
16. W. Low. Phys. Rev., 118, 1608 (1960).
17. W. Low. Journ. Chem. Phys., 37, 30 (1962).
18. W. Hayes, J. W. Tuidell. Journ. Chem. Phys., 35, 1521 (1961).
19. Ф. З. Гильфанов, А. Л. Столов, Ж. С. Яковлева. Опт. и спектр., XXIУ, 576 (1968).
20. J. M. Baker, W. B. J. Blake, G. M. Corland. Phys. Lett., 26 A, 504 (1968).
21. Ю. К. Воронько, В. В. Осико, И. А. Щербаков, ЖЭТФ 56, 151 (1969).
22. И. С. Альтшулер, М. В. Еремин, Р. К. Лукс и А. Л. Столов, ФТТ, 11, 3484 (1969).
23. W. P. Wolf, J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl B-1, 442 (1962).
24. Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, М. Факир. ФТТ, 6, 549 (1964).
25. Н. А. Мень и др. Опт. и спектр., XIX, 586 (1965).
26. Г. Б. Бокий, Л. С. Гайгерова, М. И. Гайдук, О. Ф. Дудник, Э. Н. Муравьев. ДАН СССР, 178, 1039 (1968).