

УДК 535.343.2+535.344

МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНОМАЛИЙ В СТРУКТУРЕ КОРОТКОВОЛНОВЫХ СПЕКТРОВ ФТОРИДНЫХ МАТРИЦ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

К. М. Девяткова, О. Н. Иванова, В. В. Михайлин, С. П. Чернов

(кафедра теоретической физики)

Проведены сравнительные исследования оптических и структурных характеристик монокристаллов BaY_2F_8 и KY_3F_{10} , активированных ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , $Yb^{2+,3+}$, $Tm^{2+,3+}$. Установлена связь между присутствием в монокристаллах регулярных структурных неоднородностей и аномалиями их ВУФ-спектров, что может быть использовано для улучшения люминесцентных свойств исследуемых материалов.

При исследовании спектров монокристаллов фторидов, активированных ионами редких земель [1, 2], были обнаружены определенные повторяющиеся аномалии, для объяснения которых потребовалось детальное изучение кристаллической структуры используемых материалов.

В настоящей работе проведены сравнительные исследования оптических и структурных характеристик монокристаллов BaY_2F_8 , KY_3F_{10} , активированных ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , $Yb^{2+,3+}$, $Tm^{2+,3+}$. Монокристаллы выращивались методом Бриджмена—Стокбаргера. Исследуемые образцы представляли собой полированные перпендикулярно оси c пластинки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Спектры пропускания исследовались в области длин волн от 120 до 300 нм с помощью вакуумного монохроматора ВМР-2. Спектры люминесценции исследовались на установке, состоящей из скрепленных монохроматоров ВМР-2 и ДФС-29. В качестве источника излучения использовалось излучение специальной водородной лампы, монохроматизация спектра которой осуществлялась монохроматором ВМР-2. Излучение люминесценции анализировалось вакуумным монохроматором ДФС-29. Приемником излучения при исследовании пропускания служил ФЭУ-88 с салицилатом натрия в качестве трансформатора спектра, а при исследовании люминесценции — ФЭУ-142. Спектры пропускания и люминесценции регистрировались самописцем КСП-4. Изучение структуры монокристаллов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), позволяющим идентифицировать структурные неоднородности от 100—200 Å. Данный метод характеризуется высокой информативностью, что связано с использованием вторичных электронов, выявляющих тонкие детали структуры, а также отраженных электронов, оже-электронов, фотонов различных энергий и поляронов, дающих информацию о составе, топографии, внутренних электрических и магнитных полях.

Проведенные нами исследования позволили выявить ряд закономерностей, устанавливающих связь между присутствием во фторидных кристаллах, активированных редкоземельными ионами (РЗИ), регулярных структурных неоднородностей и наблюдаемыми аномалиями их ВУФ-спектров.

Так, в спектре поглощения монокристалла BaY_2F_8 , активированного редкоземельными ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , наряду с основной частью спектра, отвечающей разрешенным переходам с $4f$ -оболочки ионов активатора на $5d$ -уровень, расщепленный в кристаллическом поле матрицы, наблюдается дополнительная полоса поглощения (рис. 1, а). Она

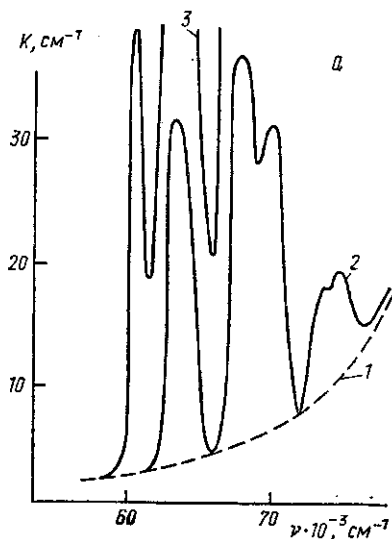


Рис. 1. *a* — Спектр $4f-5d$ переходов иона Er^{3+} в монокристалле BaY_2F_8 : неактивированная матрица (1); монокристалл BaY_2F_8 , активированный Er^{3+} в концентрации 0,1 ат. % (2) и 9,8 ат. % (3). *б* — Кристаллизационная картина для монокристаллов $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}^{3+}$ (II тип структуры), съемка в черно-белом контрасте, увеличение $\times 150$. *в* — Участок встречи фронтов кристаллизации, образующийся с большими сдвиговыми деформациями, микродвойникующимися дислокациями, съемка в режиме γ -модуляции, увеличение $\times 1000$. Фотографии здесь и на рис. 2, 3 при репродуцировании уменьшены

обладает следующими свойствами: во-первых, величина поглощения для этой полосы на два порядка меньше, чем у полос основной части спектра; во-вторых, для обоих ионов Er^{3+} , Ho^{3+} эта дополнительная полоса отстоит от ближайшей к ней полосы основной части спектра на величину порядка 2400 см^{-1} .

В спектре поглощения монокристалла KY_3F_{10} , активированного ионом Er^{3+} , имеется относительно широкая полоса с максимумом на частоте 60850 см^{-1} . Полуширина полосы и энергия соответствующего ей перехода позволяет приписать эту полосу $4f-5d$ переходу иона Er^{3+} . В то же время величина поглощения в этой полосе на два порядка меньше, чем у полос основного спектра поглощения иона Er^{3+} в других фторидных матрицах [2], но сравнима с поглощением в дополнительной полосе для спектра поглощения иона Er^{3+} в матрице BaY_2F_8 . Кроме того, в монокристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ наблюдается самая коротковолновая из известных ВУФ-полос люминесценции активированных кристаллов люминесценция с длиной волны 1690 \AA и квантовым выходом не менее 20% [7] (рис. 2, *a, б*).

В спектре поглощения монокристалла BaY_2F_8 , активированного ионами $\text{Yb}^{2+, 3+}$ или $\text{Tm}^{2+, 3+}$, одновременно с полосой поглощения, соответствующей переходу с $4f$ -оболочки на нижний подуровень расщепленного в кристаллическом поле $5d$ -уровня, наблюдается широкая полоса поглощения, имеющая форму пьедестала, наклоненного в сторону меньших частот (рис. 3, *a*).

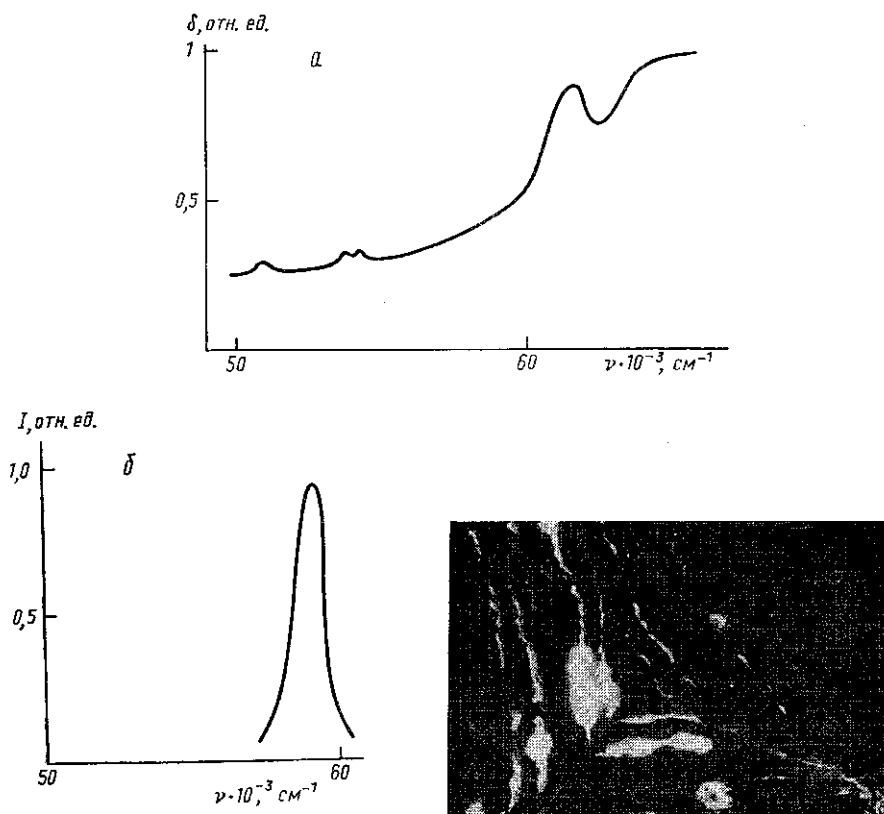


Рис. 2. *а* — Спектр $4f-5d$ переходов иона Er^{3+} в монокристалле KY_3F_{10} . *б* — Спектр люминесценции иона Er^{3+} в монокристалле KY_3F_{10} . *в* — Элемент регулярной структуры в $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$, съемка в рентгеновских лучах, увеличение $\times 1000$

Исследованиями в РЭМ монокристаллов BaY_2F_8 , KY_3F_{10} , активированных РЗИ, удалось установить существование двух характерных типов структур [3, 4]. Неожиданным при анализе структур оказалось, что все образцы, активированные РЗИ, разделяются не по признаку изоморфизма вхождения в них ионов активатора (этот признак оказывается вторичным при формировании кристаллической структуры), а по следующему принципу.

В случаях, когда редкоземельные ионы проявляют смешанную валентность (ионы $\text{Yb}^{2+,3+}$, $\text{Tm}^{2+,3+}$), структура содержащих их матриц характеризуется образованием в плоскостях спайности (010) полисинтетических микродвойников с небольшими сдвиговыми деформациями; предполагаемое направление двойникования [010] (рис. 3, *б, в*) (структура I типа). К этому типу структуры относятся монокристаллы BaY_2F_8 , активированные $\text{Yb}^{2+,3+}$ и $\text{Tm}^{2+,3+}$.

В том случае, когда ионы редких земель проявляют только валентность, равную 3, формируется структура, имеющая три характерных элемента (рис. 1, *б, в* и рис. 2, *в*): центры нарушения сплошности, представляющие собой отрицательно заряженные выходы винтовых дислокаций по типу LiF; исходящие из этих центров концентрические кристаллизационные волны; регулярные замкнутые треугольные обра-

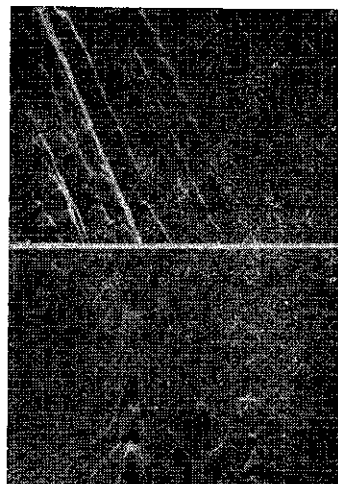
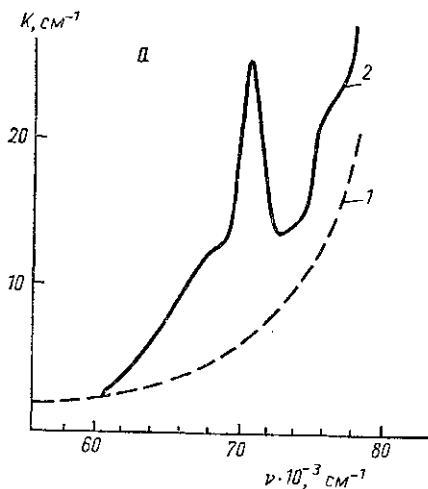


Рис. 3. а — Спектр $4f-5d$ переходов иона $\text{Yb}^{2+,3+}$ в монокристалле BaY_2F_8 : 1 — неактивированная матрица; 2 — матрица BaY_2F_8 , активированная ионом $\text{Yb}^{2+,3+}$ в концентрации 0,05 ат.%. б — Характерный элемент структуры монокристалла $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Yb}^{2+,3+}$, представляющий собой эшелоны двойнико-ющихся дислокаций, формирующихся в плоскостях спайности (010) (I тип структуры), увеличение $\times 1000$. в — Отдельный микродвойник, увеличение $\times 20\,000$

зования, являющиеся результатом встречи нескольких фронтов кристаллизации и формирующиеся при больших сдвиговых напряжениях (структура II типа). К этому типу структур относятся монокристаллы $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}^{3+}$, Ho^{3+} , $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$.

Наши выводы о существовании двух типов структур исследуемых фторидных матриц, активированных РЗИ, хорошо соотносятся с данными рентгеноструктурного анализа, проведенного для монокристаллов BaY_2F_8 , активированных РЗИ [5]. Авторами [5] было установлено существование двух типов полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода. В первом типе перехода структура высокотемпературной α -фазы формируется путем небольших относительных смещений Ln-полиэдров с перераспределением вершинно-реберных связей, что соответствует идентифицированной нами структуре I типа. Второй тип перехода происходит с изменением координационного числа Ln^{3+} , сопровождается большим тепловым эффектом, большими сдвиговыми деформациями и протекает с изменением симметрии кристаллической решетки от низкотемпературной моноклинной (β -фаза) до высокотемпературной (α -фаза), что соответствует кристаллической структуре II типа.

Проведенные исследования структур монокристаллов BaY_2F_8 и KY_3F_{10} , активированных РЗИ, и их идентификация позволяют сделать следующие выводы о механизмах возникновения аномалий в ВУФ-спектрах используемых ионов активаторов.

Монокристаллы BaY_2F_8 , активированные ионами $\text{Yb}^{3+,2+}$, $\text{Tm}^{3+,2+}$, проявляющими смешанную валентность, имеют кристаллическую структуру I типа. В их спектрах поглощения наблюдается «педестал» у основной полосы поглощения (рис. 3, а, б). Характерным элементом структуры I типа является трансляционный микродвойник с незначительными деформациями сдвига (смещение ребер элементарной ячейки мало по сравнению с ее размерами). Изменение поля кристалли-

ческой ячейки, находящейся на границе двух смещенных одна относительно другой плоскостей, оказывается, таким образом, существенно меньше, чем среднее кристаллическое поле недеформированной ячейки. Поэтому указанное изменение кристаллического поля можно рассматривать как малое возмущение. Поскольку, как известно, $4f$ -подуровни ионов редких земель практически не подвержены воздействию кристаллического поля, изменение энергии $4f-5d$ перехода определяется исключительно сдвигом $5d$ -подуровня, который может быть определен по формуле

$$\Delta E_n = \langle n | e\Delta\phi | n \rangle,$$

где $\Delta\phi$ — возмущение потенциала кристаллического поля, возникающее вследствие малой деформации кристаллической ячейки, $|n\rangle$ — собственная функция $5d$ -подуровня, e — заряд электрона. При этом величина ΔE_n существенно меньше характерного расщепления $5d$ -подуровня в кристаллическом поле недеформированной ячейки. Указанное малое изменение энергии $4f-5d$ перехода РЗИ приводит к появлению в спектре поглощения малоинтенсивной полосы, отстоящей от полосы основной части спектра на ΔE_n . Различные по величине смещения между разными соседними кристаллическими плоскостями в двойнике приводят к появлению набора малоинтенсивных перекрывающихся друг с другом линий поглощений, которые сливаются в «пьедестал» полосы основной части спектра.

Монокристалл BaY_2F_8 , активированный трехвалентными ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , имеет кристаллическую структуру II типа (рис. 1, б), характеризующуюся образованием в местах встречи фронтов кристаллизации островов α -фазы. Расщепление $5d$ -уровня иона активатора, помещенного в кристаллическое поле ромбической симметрии, происходит, естественно, иначе, чем в кристаллическом поле моноклинной симметрии, соответствующем β -фазе, что вызывает появление в спектре поглощения дополнительных полос. Так как доля объема, занимаемая α -фазой, мала (несколько процентов от объема кристалла), величина поглощения для ионов активатора, принадлежащих к ней, оказывается примерно на два порядка меньше, чем величина поглощения в основной части спектра, отвечающей β -фазе. Следовательно, дополнительные линии поглощения, перекрывающиеся с основной частью спектра, не наблюдаются (рис. 1, а).

Единственная наблюдаемая дополнительная полоса поглощения соответствует переходу с основного на нижний подуровень расщепленного в кристаллическом поле ромбической симметрии $5d$ -уровня иона активатора. Эта полоса отстоит от крайней полосы основного спектра поглощения иона активатора (Er^{3+} или Ho^{3+}), находящегося в моноклинном поле, в сторону больших длин волны на 2400 см^{-1} .

Люминесценция ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в матрице BaY_2F_8 не наблюдалась. Это связано с тем, что нижний $5d$ -подуровень этих ионов, находящихся в области α -фазы, не является метастабильным.

Структура монокристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$, как показывают исследования в РЭМ, относится к типу II. Механизм образования дополнительной полосы в его спектре поглощения аналогичен, таким образом, рассмотренному для монокристаллов $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}^{3+}$ и $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ho}^{3+}$.

В монокристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ при возбуждении на длине волны 1580 \AA наблюдается интенсивная полоса люминесценции с длиной волны 1690 \AA , соответствующая с точностью до стоксовского сдвига наблюдаемой полосе поглощения (рис. 2, а, б) [7]. Люминесценция со-

ответствует переходу с нижнего $5d$ -подуровня иона Er^{3+} , находящегося в области α -фазы, в основное $4f$ -состояние. Высокий квантовый выход люминесценции (более 20%), не пропорциональный удельному весу α -фазы в кристалле, по нашему мнению, связан с процессом резонансной передачи энергии в кристалле.

Скорость резонансной передачи энергии между ионами активатора, находящимися в соседних кристаллических ячейках [6], с учетом характерных для $4f-5d$ переходов силы осциллятора (10^{-2}) и полуширины (2000 см^{-1}) равна

$$W = kW_0, \quad 0 \leq \alpha \leq 1, \quad (1)$$

где $W_0 \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$, а k — безразмерный параметр, характеризующий степень перекрытия спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора. Относительный сдвиг спектров поглощения и люминесценции Er^{3+} в матрице K_2F_{10} , как и полуширина линий спектров, равен 2000 см^{-1} . Поэтому значение параметра k в (1) при лоренцевой форме спектра лежит в пределах $0,1-0,2$. Таким образом, скорость резонансной передачи энергии между ионами Er^{3+} оказывается на 3 порядка выше характерной скорости радиационного распада $5d$ -подуровня (10^8 с^{-1}), что делает возможной передачу возбуждений на расстояния в несколько сотен нанометров.

Принципиально новые свойства приобретает процесс резонансной миграции возбуждений на границе, разделяющей участки β - и α -фаз. Сдвиг нижнего $5d$ -подуровня Er^{3+} в области α -фазы в сторону больших длин волн на 2450 см^{-1} относительно нижнего $5d$ -подуровня иона Er^{3+} , находящегося в области β -фазы, наряду с отмеченным выше сдвигом в ту же область спектра люминесценции относительно спектра поглощения на величину 2000 см^{-1} приводит к увеличению перекрытия спектра люминесценции донора, находящегося в области β -фазы, и спектра поглощения акцептора в области α -фазы. Поскольку рассогласование между максимумами линий в этих спектрах (450 см^{-1}) намного меньше полуширины этих линий, значение параметра k в (1) возрастает и скорость перехода возбуждений из области β -фазы в область α -фазы оказывается еще большей, чем скорость их миграции внутри области β -фазы. С другой стороны, рассогласование между линией поглощения акцептора в β -фазе и линией излучения возбужденного иона в α -фазе оказывается равным 4450 см^{-1} . Эти линии не перекрываются, и обратная передача возбуждений в область β -фазы становится невозможной.

Таким образом, хаотическая миграция энергии в кристалле $\text{K}_2\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ порождает интенсивный односторонний поток возбуждений в область α -фазы. Это приводит к значительному повышению заселенности метастабильного $5d$ -подуровня и усилению люминесценции с этого подуровня. Ионы Er^{3+} , находящиеся в области β -фазы, тем самым выполняют роль сенсibilизаторов люминесценции.

Высокий квантовый выход люминесценции и отсутствие поглощения на этой длине волны ионами Er^{3+} , находящимися в области β -фазы, делают двухфазный кристалл $\text{K}_2\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ перспективным материалом для получения самой коротковолновой ВУФ-генерации.

Таким образом, изучение связи между наблюдаемыми в РЭМ регулярными структурными неоднородностями монокристаллов фторидов, активированных РЗИ, и особенностями их спектров может быть использовано для улучшения люминесцентных свойств исследуемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Девяткова Л. И., Иванова О. Н., Михайлин В. В., Руднев С. Н., Чернов С. П. Деп. ВИНТИ № 1810-85. М., 1985. [2] Девяткова Л. И., Иванова О. Н., Михайлин В. В., Руднев С. Н., Чернов С. П., Уварова Т. В. Деп. ВИНТИ № 1811-85. М., 1985. [3] Девяткова К. М., Иванова О. Н., Михайлин В. В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. 29, № 6. С. 24. [4] Девяткова К. М., Иванова О. Н., Михайлин В. В. и др. // ДАН СССР. 1989. 306, № 2. С. 334. [5] Tkachenko N. L., Garashina L. S., Izotova O. E. et al. // J. Solid State Chemistry. 1973. 8, N 3. P. 213. [6] Dexter D. L. // J. Chem. Phys. 1953. 21. P. 836. [7] Девяткова К. М., Иванова О. Н., Сейранян К. Б. и др. // ДАН СССР. 1990. 310, № 1. С. 72.

Поступила в редакцию
10.06.91

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 2

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 534.21

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ПРИ РАСЧЕТЕ ГИДРОАКУСТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

В. А. Буров, С. Н. Сергеев

(кафедра акустики)

Рассматриваются методы теории возмущений приближенного решения уравнения Гельмгольца для волноводной модели океана. Помимо стандартной теории возмущений, модифицированной к специфике акустических задач, вводится нелинейная теория возмущений, или метод делинеаризации. Новая теория не требует знания всего спектра собственных значений невозмущенной задачи, кроме того, все поправки выражаются явно в квадратурах. В отличие от опубликованных работ в предлагаемой теории благодаря выбору представления волновой функции в виде полиномов удается избежать неустраимых особенностей в основных формулах для любых типов волноводов.

Исследования океана акустическими методами в прикладных целях требуют создания новых алгоритмов расчета звуковых полей. Часто используемая модель океана в виде неоднородного плоского волновода с определенными граничными условиями приводит к задаче решения уравнения Гельмгольца [1].

$$\Psi_l''(z) + k^2(z) \Psi_l(z) = \kappa_l^2 \Psi_l(z), \quad (1)$$

где κ_l^2 — l -е собственное значение — величина, имеющая смысл квадрата горизонтального волнового числа, Ψ_l — соответствующая ему собственная функция волновода (мода) и $k(z) = \omega/c(z)$, $c(z)$ — профиль скорости звука в волноводе. Поле в волноводе на глубине z и расстоянии r от точечного источника представляется в виде разложения по собственным функциям:

$$U(r, z) = \sum_{l=1}^{\infty} \Psi_l(z_0) \Psi_l(z) H_0^{(1)}(\kappa_l r), \quad (2)$$

где $H_0^{(1)}(\kappa_l r)$ — функция Ханкеля первого рода. На больших расстоя-