

Оптические спектры трехзарядных редкоземельных ионов в поликристаллическом корунде

© А.А. Каплянский, А.Б. Куликин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 февраля 1998 г.)

Методом золь-гель-технологии синтезированы монолитные образцы поликристаллического корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, активированного примесными трехзарядными редкоземельными ионами RE^{3+} (Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+}). Измерены характерные узколинейчатые оптические спектры поглощения и люминесценции, отвечающие внутриконтинуальным $4f-4f$ -переходам в RE^{3+} -ионах. Установлено, что ионы RE^{3+} образуют один доминирующий тип оптических центров в регулярной решетке корунда, определена энергетическая схема штарковских уровней ионов Eu^{3+} и Er^{3+} в корунде.

В огромном числе статей, посвященных изучению спектроскопических свойств примесных ионов редких земель (RE) в диэлектрических кристаллах, практически не содержится сведений о свойствах ионов RE как активаторов в кристаллах корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Действительно, в то время как в решетке корунда ионы Al^{3+} легко замещаются $3d$ -ионами группы железа (рубин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$!), внедрение в решетку корунда больших по размеру RE^{3+} -ионов трудно реализовать при традиционных высокотемпературных методах выращивания кристаллов. Недавно [1] сообщалось о легировании монокристаллов корунда ионами Er^{3+} путем имплантации быстрых ионов. Настоящая работа (см. также [2]) посвящена первым исследованиям оптических спектров трехзарядных редкоземельных ионов (Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+}) в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированном с помощью золь-гель-технологии. Показано, что ионы RE^{3+} , внедренные в решетку корунда, образуют строго определенный доминирующий тип центров с характерным узколинейчатым спектром $f-f$ -переходов. Определена энергетическая схема уровней ионов Eu^{3+} и Er^{3+} в корунде.

1. Синтез и характеристика образцов

Корунд — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — с примесью редкоземельных ионов Eu^{3+} , Er^{3+} и Pr^{3+} был синтезирован по золь-гель (ЗГ) технологии с использованием алкокси-метода, в котором исходными веществами были алкоксиды алюминия — $\text{Al}(\text{OR})_3$. На начальной стадии получения Al_2O_3 по ЗГ-технологии необходимо сформировать агрегативно-устойчивые коллоидные растворы — золи и гели монооксида алюминия — $\gamma\text{-AlOOH}$, которые получались гидролизом $\text{Al}(\text{OR})_3$. Агрегативная устойчивость зольей $\gamma\text{-AlOOH}$ в широком интервале концентраций электролитов [3] позволяет вводить строго контролируемые количества солей редкоземельных элементов, которые равномерно распределяются по всему объему золя. Старение и обезвоживание зольей проводилось при $80-100^\circ\text{C}$, что приводит к образованию гелей

и ксерогелей. Эти процессы сопровождаются хемосорбцией RE^{3+} -ионов на поверхности коллоидных частиц монооксида алюминия с образованием мостиковых связей типа $\text{Al}-\text{O}-\text{RE}$. Заметим, что при традиционных методах выращивания кристаллов для образования таких связей требуются температуры, намного большие, определяемые температурами плавления соответствующих оксидов (около 2000°C).

На заключительной стадии образцы Al_2O_3 получались термическим отжигом ксерогелей. При температуре 450°C , отвечающей минимуму второго эндозффекта на кривой, полученной методом ДТА (дифференциального термического анализа) [4], моногидроксид алюминия теряет воду и переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — первую низкотемпературную модификацию оксида алюминия, стабильную до 900°C . Оптические и другие физико-химические свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовались на образцах, полученных отжигом при 750°C в течение часа. При температуре отжига 750°C формировался монолитный твердый прозрачный высокопористый образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$, построенный из близких по размеру кристаллических частиц нанометрового размера, имеющих структурно-разупорядоченную кубическую решетку γ -фазы Al_2O_3 . При нагревании выше 900°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в корунд через серию полиморфных превращений $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Контроль фазового состава образцов осуществлялся с помощью рентгеновской дифрактометрии. На рис. 1 приведены дифрактограммы отожженных при 1350°C образцов оксида алюминия с различной концентрацией c (at.%) редкоземельного иона Eu^{3+} отвечает расчетной концентрации, вносимой на жидкофазной стадии синтеза). При малом содержании Eu^{3+} ($c \leq 1$ at.%) наблюдаются рефлексы, характерные для решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о монофазном (корунд) характере образца. При большей концентрации ионов Eu^{3+} на дифрактограмме (3–5 на рис. 1) дополнительно к рефлексам корунда отмечается появление рефлексов, характерных для оксида состава EuAlO_3 , т.е. имеет место кристаллизация новой фазы. Далее мы будем рассматривать результаты, полученные в основном на

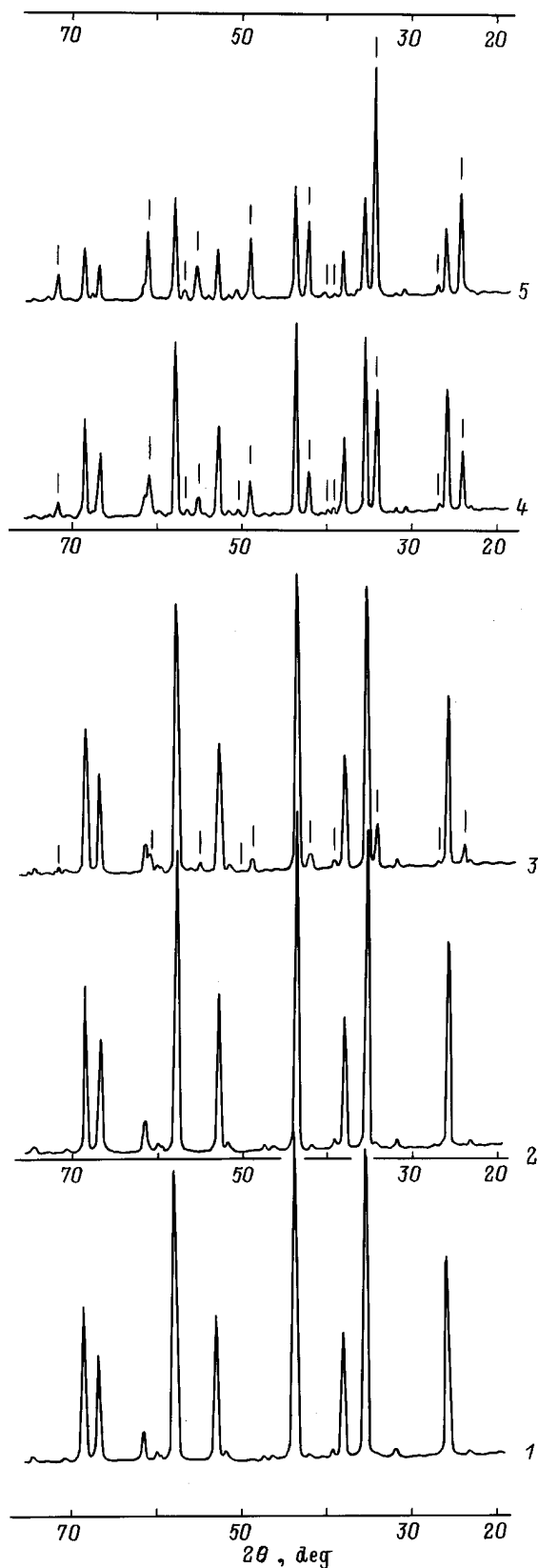


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов окиси алюминия, отожженных при 1400°C при различной концентрации Eu, добавляемой в процессе золь-гель-синтеза. *c* (at.%): 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 1.5, 4 — 5, 5 — 20. Штрихи указывают рефлексы EuAlO_3 .

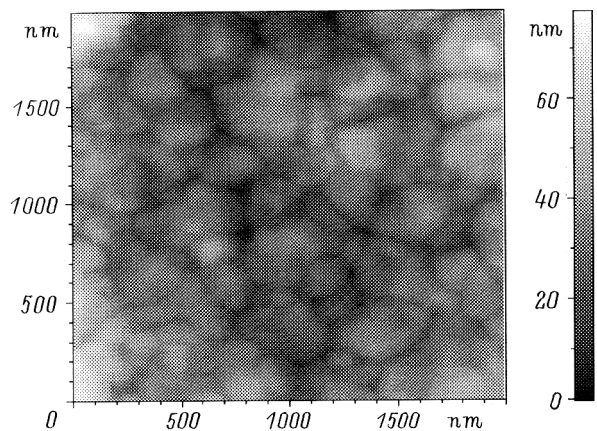


Рис. 2. Изображение поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированного Er, полученное с помощью атомно-силового микроскопа.

монофазных образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с малой концентрацией редкоземельной примеси. Эти монолитные очень прочные образцы являются поликристаллическими. Они построены из плотноупакованных достаточно крупных (0.1–0.5 μm) кристаллитов корунда (см. рис. 2, где дано изображение поверхности образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, полученное с помощью атомно-силового микроскопа). Благодаря разориентированности оптически одноосных кристаллов корунда поликристаллический образец оказывается оптически неоднородным и сильно рассеивает видимый свет.

2. Оптические спектры

Основные исследования оптических спектров RE^{3+} в поликристаллическом корунде проведены на мало-концентрированных образцах с ионами Eu^{3+} ($4f^6$) как обладающими одной из самых простых схем энергетических уровней и оптических переходов, а также с ионами Er^{3+} ($4f^{11}$). Наряду со спектрами RE^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, решетка которого является регулярной, кратко рассматриваются неоднородно-уширенные спектры этих ионов в высокопористых нанокристаллических образцах структурно-разупорядоченной γ -фазы Al_2O_3 , получаемых тем же ЗГ-методом, но при более низкой температуре (750°C). Исследования спектров люминесценции и поглощения проводились с помощью стандартных спектроскопических методик при температурах 77 и 5 К.

1) Спектры ионов Eu^{3+}

а) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. При неселективном возбуждении через высокие возбужденные состояния Eu^{3+} в спектрах люминесценции отчетливо наблюдаются неоднородно-уширенные структурированные полосы, отвечающие переходам из нижнего излучательного уровня $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0$ на уровни основного мультиплета $^7F_0, \ ^7F_1,$

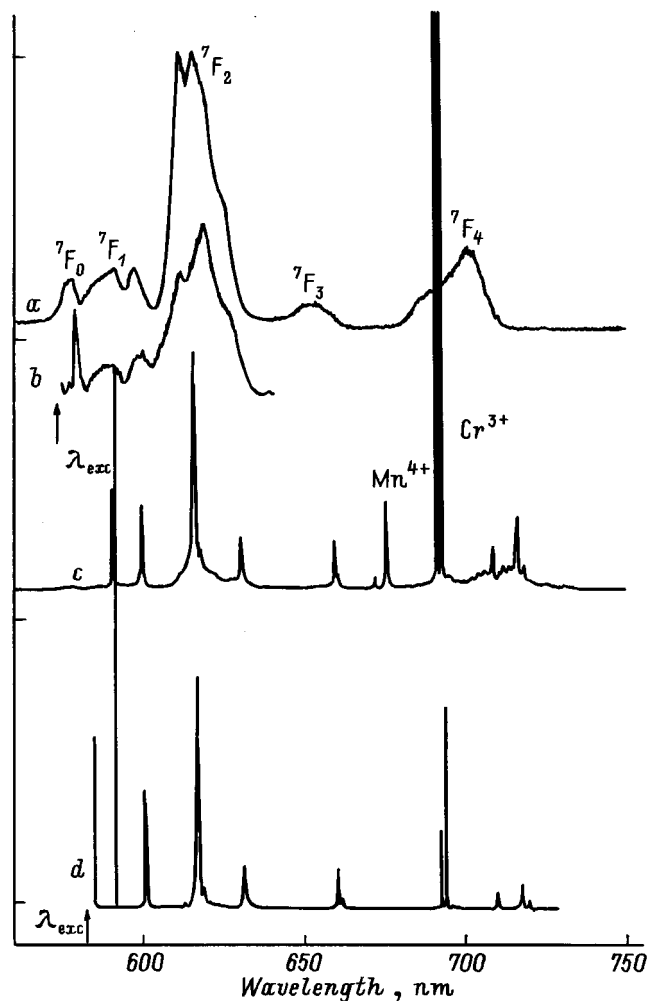


Рис. 3. Спектры флуоресценции Eu^{3+} в оксиде алюминия при 77 К в γ -фазе (a, b) и в α -фазе (c, d). a, c — нерезонансное возбуждение $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{--}420\text{ nm}$, b — $\lambda_{\text{exc}} = 575\text{ nm}$, d — $\lambda_{\text{exc}} = 584.5\text{ nm}$.

7F_2 , 7F_3 , 7F_4 (рис. 3, a). Относительная интенсивность и ширина полос, отвечающих переходам на уровни 7F_n , как и наблюдаемое число компонент в структуре полос ${}^5D_0\text{--}{}^7F_n$, связанное с расщеплением нижнего уровня 7F_n в кристаллическом поле, в общем аналогичны спектрам Eu^{3+} в разупорядоченных кристаллах [5] и в стеклах [6]. Заметим, что в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ сравнительно большая для Eu^{3+} величина неоднородного уширения спектров обязана структурному разупорядочению в катионной подрешетке основы. Кинетика затухания ${}^5D_0\text{--}{}^7F_n$ характеризуется временами порядка миллисекунд и является неэкспоненциальной, что обусловлено дисперсией времен в неоднородном ансамбле Eu^{3+} -центров в разупорядоченной основе.

При селективном возбуждении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ внутри неоднородно-уширенного контура ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ перехода удалось наблюдать некоторое сужение полос люминесценции в области переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$, 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 (рис. 3, b). Малость эффекта сужения этих нерезонансных полос

флуоресценции при селективном резонансном возбуждении свидетельствует об отсутствии четкой корреляции в величине энергии перехода ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ и переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_n$ ($n \neq 0$) у ионов Eu^{3+} в разупорядоченной решетке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Образцы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, полученные отжигом при 1350°C высокопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, обнаруживают достаточно интенсивную люминесценцию Eu^{3+} , спектрально-кинетические свойства которой существенно отличаются от описанных выше свойств люминесценции Eu^{3+} в нанокристаллической γ -фазе Al_2O_3 . При оптическом неселективном возбуждении Eu^{3+} через верхние состояния Eu^{3+} светом $350\text{--}420\text{ nm}$ наблюдаются расположенные в области переходов из 5D_0 на уровни основного мультиплета 7F узкие ($\sim 0.1\text{ nm}$) линии излучения: переход ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ (две линии), ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ (три линии), ${}^5D_0\text{--}{}^7F_3$, ${}^5D_0\text{--}{}^7F_4$, при этом переход ${}^5D_0\text{--}{}^7F_0$ не наблюдается (рис. 3, c). Вблизи этих линий обнаруживается более слабый структурированный фон, относительная интенсивность которого зависит от предыстории образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (режим и температура отжига, концентрация Eu). В спектре образца, изображенном на рис. 3, c, дополнительно наблюдаются также характерные линии случайных примесей Cr^{3+} и Mn^{4+} , совпадающие по положению с известными R-линиями (переход ${}^2E\text{--}{}^4A_2$) этих ионов в объемных кристаллах корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наблюдение этих R-линий дополнительно свидетельствует о том, что кристаллическая решетка исследуемых образцов принадлежит α -фазе Al_2O_3 .

С помощью перестраиваемого лазера был исследован также спектр возбуждения люминесценции Eu^{3+} . Обнаружен узкий пик возбуждения около 584.5 nm , положение которого соответствует ожидаемой энергии ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ -перехода Eu^{3+} . Селективное оптическое возбуждение ионов Eu^{3+} в ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ приводит к появлению всего узколинейчатого спектра люминесценции ${}^5D_0\text{--}{}^7F_{1,2,3,4}$, который наблюдается и при неселективном возбуждении Eu^{3+} через высокие состояния, при этом как фон около линий Eu^{3+} , так и линии, не принадлежащие Eu^{3+} (R-линии Cr^{3+} и Mn^{4+}), сильно ослаблены (рис. 3, d). Практическое совпадение линейчатых спектров ${}^5D_0\text{--}{}^7F_{1,2,3,4}$ при неселективном возбуждении в области $350\text{--}420\text{ nm}$ и при селективном возбуждении в ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ показывает, что в люминесценции образцов

Таблица 1. Энергия штарковских подуровней ионов Eu^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Терм	Энергия, cm^{-1}
7F_0	0
7F_1	202, 458
7F_2	898, 943, 1268
7F_3	1970, 1991
7F_4	3024, 3169, 3209
5D_0	17 109

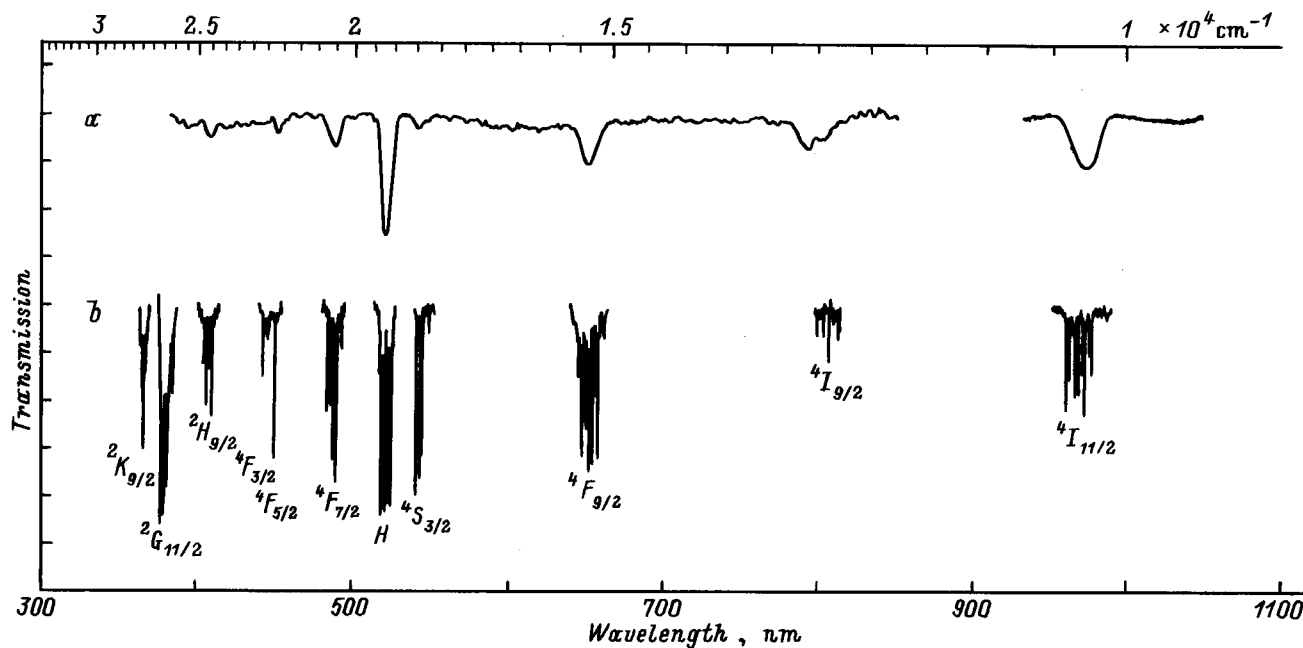


Рис. 4. Спектр поглощения ионов Er^{3+} в оксиде алюминия в γ -фазе (а) и в α -фазе (б). $T = 77$ К.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ доминирует только один тип центров Eu^{3+} . В табл. 1 дана энергетическая схема проявляющихся в спектрах уровней этого основного центра Eu^{3+} , полученная из спектрального положения линий люминесценции и линии ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ возбуждения. Интересно отметить, что при селективном лазерном возбуждении ${}^7F_0\text{--}{}^5D_0$ -перехода одна из компонент излучения ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ (591.3 nm) (рис. 3, d) сильно сужена (< 0.01 nm) по сравнению с нерезонансно возбуждаемым спектром, что свидетельствует о коррелированности положений уровней 5D_0 , 7F_0 и 7F_1 . Затухание люминесценции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ после прекращения возбуждения происходит по экспоненциальному закону с временем $\tau = 2$ ns.

Узколинейчатый спектр люминесценции и строго экспоненциальный характер ее затухания свидетельствуют о том, что ионы Eu^{3+} , ответственные за люминесценцию, располагаются в подавляющем большинстве в одной строго детерминированной позиции регулярной кристаллической решетки, не имеющей структурного беспорядка. Именно такой решеткой обладает фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, к которой по условиям синтеза и результатам рентгеноструктурного анализа принадлежат исследованные образцы. Следует добавить, что наблюдаемый линейчатый спектр ${}^5D_0\text{--}{}^7F_{0,1,2,3,4}$ не совпадает ни с одним из известных спектров люминесценции принадлежащих ионам Eu^{3+} в различных кристаллических оксидах европия (Eu_2O_3 [7], EuAlO_3 [8]), примесь фазы которых может образовываться в отожженных образцах $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, особенно при большой концентрации Eu (рис. 1). Спектр люминесценции примесной фазы EuAlO_3 , совпадающий с известными данными [8], наблюдался нами только при селективном возбуждении с длиной волны, не возбуждающей основной узколинейчатый спектр образцов

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Таким образом, узколинейчатый спектр люминесценции Eu^{3+} , наблюдаемый как при неселективном, так и селективном возбуждении, не принадлежит ни одной из возможных примесных "концентрированных фаз", содержащих европий. Естественно считать, что этот спектр принадлежит ионам Eu^{3+} в корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2) Спектры ионов Er^{3+}

а) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. В спектре поглощения монокристаллических высокопористых образцов нанокристаллической γ -фазы $\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}$ наблюдались все характерные для Er^{3+} переходы в видимой и ближней ИК-области спектра из основного состояния ${}^4I_{15/2}$ на уровни ${}^4I_{13/2,11/2,9/2}$, ${}^4F_{9/2,7/2,3/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2,9/2}$ (рис. 4, a). Полосы, отвечающие этим переходам, неоднородно уширены (величина уширения ~ 200 cm^{-1}), что связано со структурной разупорядоченностью кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Люминесценция Er^{3+} в образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдалась при резонансном возбуждении линией Ar-лазера 488.0 nm перехода ${}^4I_{15/2}\text{--}{}^4F_{5/2}$. При этом удалось зафиксировать слабую неоднородно-уширенную структурированную полосу люминесценции ${}^4S_{3/2}\text{--}{}^4I_{15/2}$ в зеленой области спектра и интенсивную структурированную полосу в ИК-области с максимумом 1.53 μm , отвечающую известному переходу ${}^4I_{13/2}\text{--}{}^4I_{15/2}$. Наблюдаемый ИК-спектр люминесценции наших нанокристаллических образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, приготовленных с помощью ЗГ-технологии, оказывается весьма близким спектру Er^{3+} в тонких поликристаллических пленках Al_2O_3 , полученных магнетронным распылением на окисленной поверхности кремния [9].

Таблица 2. Энергия штарковских подуровней ионов Er^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Терм	Число компонент	Энергия, cm^{-1}
$^4I_{15/2}$	8	0, 51, 168, 218, 267, 382, 437, 514
$^4F_{9/2}$	5	15 260, 15 342, 15 373, 15 396, 15 480
$^4S_{3/2}$	2	18 403, 18 488
$^2H_{11/2}$	6	19 120, 19 164, 19 190, 19 242, 19 275, 19 305
$^4F_{7/2}$	4	20 479, 20 555, 20 619, 20 687
$^4F_{5/2}$	3	22 193, 22 262, 22 227
$^4F_{3/2}$	2	22 528, 22 653
$^2H_{9/2}$	5	24 480, 24 528, 24 667, 24 697, 24 765

б) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. В спектре поглощения образцов при $T = 77\text{ K}$ на месте всех указанных выше неоднородно-уширенных полос поглощения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ (рис. 4, а) наблюдаются тесные группы узких линий, отвечающих переходам между штарковскими подуровнями нижнего состояния $^4I_{15/2}$ и подуровнями верхних состояний $^4I_{13/2,11/2,9/2}$, $^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2,9/2}$ (рис. 4, б).

В спектре люминесценции образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ при $T = 77\text{ K}$ при возбуждении He-Cd-лазером 441.6 nm верхних уровней Er^{3+} $^4F_{3/2}$ наблюдаются переходы из нескольких нижележащих состояний: $^4S_{3/2}$ (переходы $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}-^4I_{13/2}$), $^4F_{9/2}$ (переход $^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$) и $^4I_{13/2}$ (ИК-переход $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$, см. рис. 5). В соответствующих спектральных областях наблюдаются тесные группы узких линий, отвечающих переходам между штарковскими подуровнями верхнего и нижнего состояний.

Детальный анализ сложной линейчатой структуры спектров поглощения и люминесценции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ при 77 и 5 K позволил сделать вывод о существовании единственного доминирующего физического типа центров Er^{3+} в корунде, ответственного за наблюдаемые на опыте линейчатые спектры Er^{3+} . В табл. 2 приведена энергетическая схема штарковской структуры электронных состояний ионов Er^{3+} в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в рамках которой могут быть идентифицированы основные наблюдаемые на опыте линии в спектрах поглощения и люминесценции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. Для построения схемы использованы измерения спектров поглощения и люминесценции при 5 K. При столь низкой температуре в начальном состоянии иона заселенным оказывается только нижний штарковский подуровень, и из положения спектральных линий прямо находится энергетическая структура конечного электронного состояния. Как следует из табл. 2, число проявляющихся на опыте в спектрах штарковский подуровней для всех электронных состояний $^{2S+1}L_J$ иона Er^{3+} оказывается равным $J + 1/2$, т.е. соответствует максимально полному снятию вырождения в кристаллическом поле, возможному для уровней кramerсова иона, каким является Er^{3+} ($4f^{11}$). Штарков-

ская энергетическая структура возбужденных состояний найдена из спектров поглощения при 5 K, отвечающих переходам из нижнего подуровня штарковского расщепления основного состояния $^4I_{15/2}$. Наблюдаемое на опыте при 5 K число линий поглощения, отвечающих переходам в состояния $^4I_{13/2,11/2,9/2}$, $^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2,9/2}$ (соответственно 7, 6, 5, 5, 4, 3, 2, 2, 6, 5),

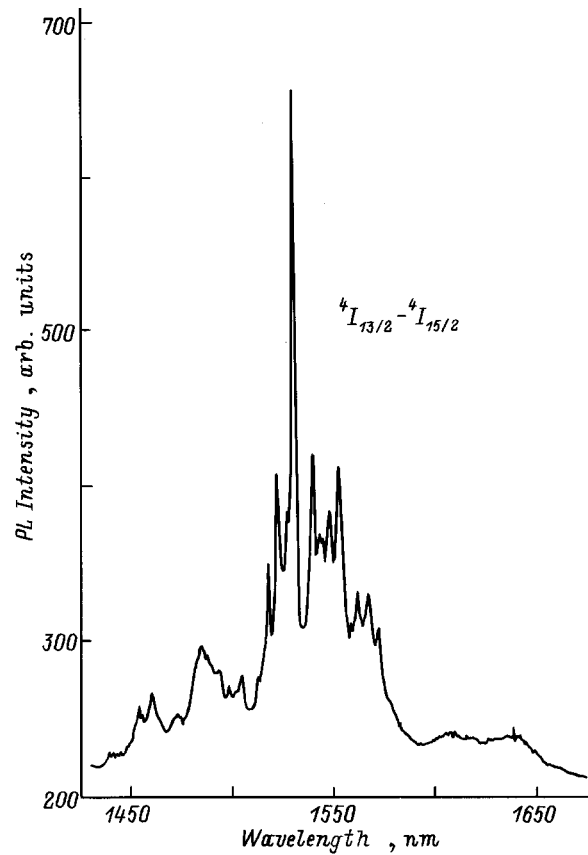


Рис. 5. Спектр ИК-люминесценции ионов Er^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (переход $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$). $T = 300\text{ K}$.

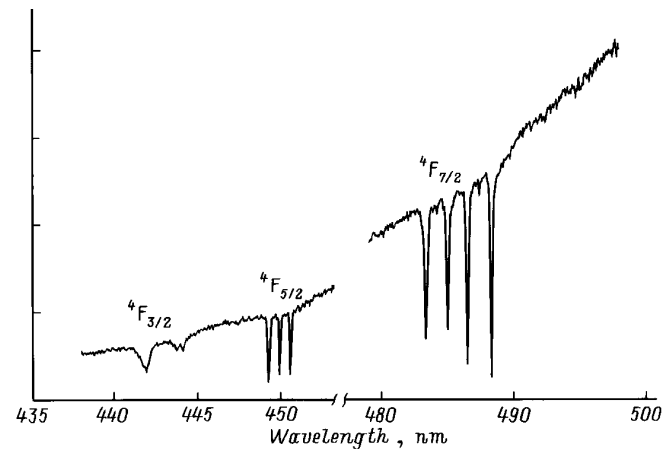


Рис. 6. Спектр поглощения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}$ при $T = 5\text{ K}$ в области переходов $^4I_{15/2}-^4F_{3/2,5/2,7/2}$.

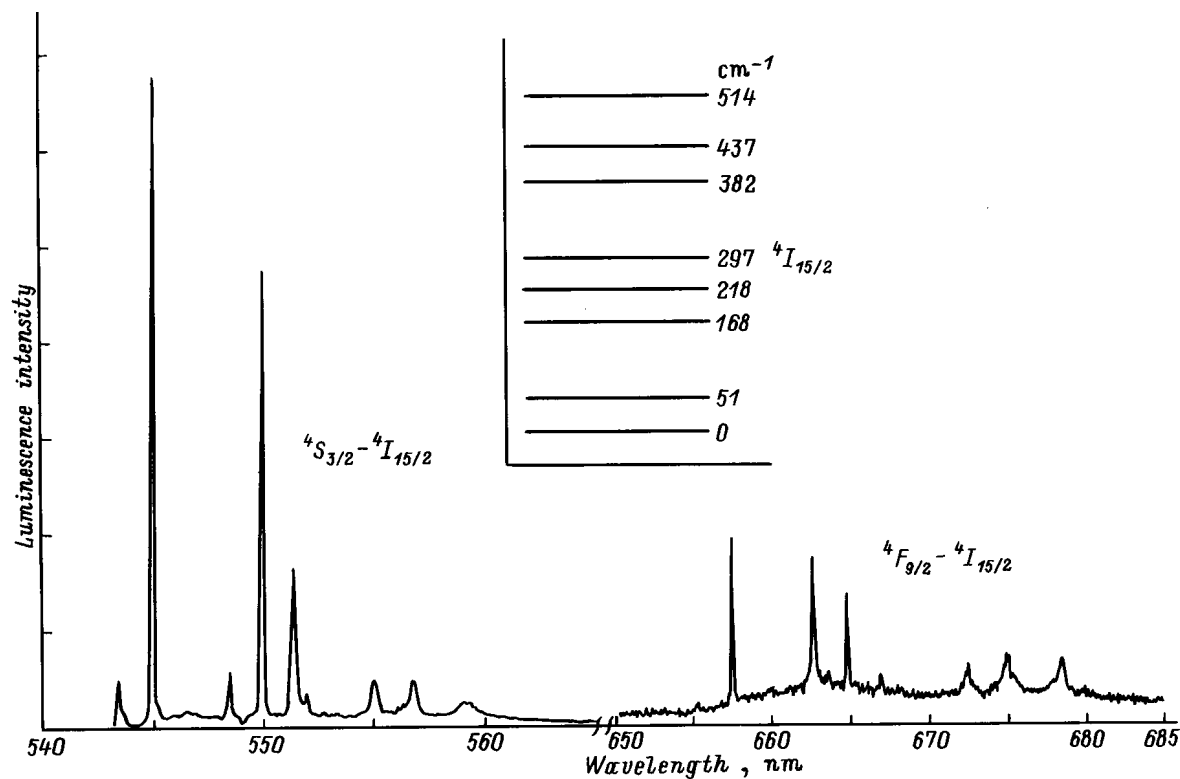


Рис. 7. Спектр люминесценции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}$ при $T = 5 \text{ K}$ (переходы ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$). На вставке — штарковская структура основного состояния ${}^4I_{15/2}$.

во всех случаях равно максимально возможному числу $(J + 1/2)$ штарковских подуровней при полном снятии вырождения конечных возбужденных состояний (см., например, рис. 6). Штарковская структура основного состояния ${}^4I_{15/2}$ определена из состояний из восьми линий опытных спектров люминесценции ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$ при 5 К, обусловленных переходами из нижней компоненты штарковского расщепления ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$ на восемь штарковских подуровней ${}^4I_{15/2}$. Заметим, что в этих переходах, как и во всех других переходах в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, в спектрах на опыте обнаруживаются с той или иной интенсивностью практически все в принципе возможные оптические переходы между штарковскими подуровнями различных электронных состояний Er^{3+} .

Большинство линий поглощения и люминесценции узки, и их ширина ($\sim 0.1 \text{ nm}$) обусловлена неоднородным уширением. Вместе с тем обращает на себя внимание очень сильное уширение ряда линий в спектрах поглощения (${}^4I_{15/2} - {}^4F_{3/2}$, рис. 6) и люминесценции (три длинноволновые линии в спектре ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$, рис. 7). Примечательно, что в обоих случаях в энергетическом спектре Er^{3+} ниже конечных уровней существуют другие состояния, расположенные на расстоянии около 500 cm^{-1} (уровень ${}^4F_{5/2}$ ниже ${}^4F_{3/2}$, основной уровень Er^{3+} ниже верхних штар-

ковских подуровней ${}^4I_{15/2}$). Согласно [10], частотам 500 cm^{-1} отвечает высокая плотность фононных состояний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, обсуждаемые конечные состояния имеют возможность быстро релаксировать в однофононных процессах с испусканием фононов 500 cm^{-1} , что приводит к укорочению времени жизни состояний и наблюдаемому уширению спектральных переходов на них.

Рассмотренные выше линейчатые спектры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, принадлежащие одному доминирующему типу ионов Er^{3+} в решетке корунда, наблюдаются в "чистом виде" у монофазных образцов (корунд), которые содержат малую концентрацию Er^{3+} ($c \leq 1 \text{ at.}\%$). В то же время у образцов с большей концентрацией Er , как и у образцов, отжиг которых не обеспечил их монофазности, в спектрах в области переходов в Er^{3+} обычно наблюдаются дополнительные узкие линии. Последние могут принадлежать как взаимодействующим ионам Er^{3+} в корунде, так и ионам Er^{3+} , входящим в отличные от корунда кристаллические фазы в гетерофазном образце.

Следует также отметить, что при возбуждении ионов Er^{3+} в переходе ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$ наблюдается *up*-конверсионная люминесценция, обусловленная переходами с более высоких уровней ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ в основное состояние. Детальное выявление механизмов этой люминесценции является предметом дальнейших исследований.

3) Спектры ионов Pr^{3+}

В спектре люминесценции Pr^{3+} наблюдались переходы из двух верхних состояний 1D_2 и 3P_0 на уровни основного мультиплета $^3H_{4,5,6}$ при неселективном возбуждении светом Hg-лампы ($\lambda = 350\text{--}420\text{ nm}$). Из-за большого числа компонент мультиплета и переложения переходов $^1D_2\text{--}^3H_4$ и $^3P_0\text{--}^3H_6$ спектр оказывается достаточно сложным. В спектре люминесценции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ наблюдаются широкие полосы, что связано с сильным неоднородным уширением, обусловленным структурной разупорядоченностью γ -фазы. В спектрах люминесценции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ структура этих полос разрешается, и в спектре видны достаточно узкие линии. Путем перестройки лазера в области $^3H_4\text{--}^1D_2$ -перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ удается найти длины волн возбуждения, при которых возбуждается четкий узколинейчатый спектр люминесценции (рис. 8). При гелиевой температуре спектр состоит из трех линий, две из которых образуют более интенсивный дублет (40 cm^{-1}). Эти три линии естественно интерпретировать как переходы с нижайшего штарковского подуровня 1D_2 на подуровни 3H_4 . При повышении температур до азотной и далее до комнатной наблюдается коротковолновая реплика дублета, соответствующая переходам с подуровня 1D_2 , лежащего на 179 cm^{-1} выше нижнего 1D_2 -подуровня.

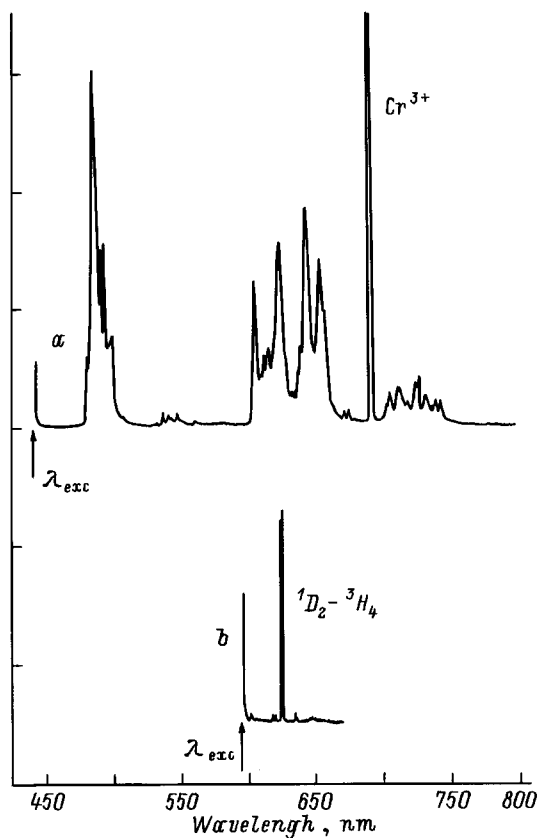


Рис. 8. Спектры флуоресценции Pr^{3+} в оксиде алюминия при 77 К в α -фазе. a — нерезонансное возбуждение $\lambda_{\text{exc}} = 441.6\text{ nm}$, b — $\lambda_{\text{exc}} = 595.9\text{ nm}$.

Затухание этой линейчатой люминесценции происходит по экспоненте с $\tau \approx 0.12\text{ ms}$. Узколинейчатый характер $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ спектров свидетельствует об образовании в корунде регулярных центров Pr^{3+} .

3. Обсуждение результатов

Изложенные выше результаты показывают, что трехзарядные ионы редких земель RE^{3+} ($4f^n$) могут быть внедрены в кристаллическую решетку корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при синтезе поликристаллических образцов с использованием ЗГ-технологии. При этом ионы RE^{3+} образуют в решетке корунда строго определенный тип оптических центров с характерным для данного иона $4f^n$ линейчатым спектром, возникающим при $f\text{--}f$ -переходах между расщепленными в кристаллическом поле уровнями $4f^n$ -конфигурации. Наблюдаемая малая неоднородная ширина спектральных линий типична для $f\text{--}f$ -спектров ионов RE^{3+} в объемных диэлектрических кристаллических матрицах. Примесные ионы RE^{3+} располагаются в объеме кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (локализация ионов на поверхности кристаллитов привела бы к множественности оптических центров и к большей неоднородной ширине линий). Что касается свойств локальной симметрии RE^{3+} центров, то вывод о некубической симметрии локального кристаллического поля (прямо следующий из наблюдения остающегося чисто крамерсова вырождения уровней иона Er^{3+} и факта расщепления 7F_1 уровня Eu^{3+}), по-видимому, может быть уточнен: наблюдение дублетного (не триплетного) расщепления 7F_1 -уровня (две компоненты $^5D_0\text{--}^7F_n$, рис. 3, c, d), возможно, свидетельствует об аксиальном характере симметрии центра.

Вопрос о детальной — на атомном уровне — физической структуре RE^{3+} -центра в решетке корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ остается открытым. Чрезвычайно большая разница величин ионных радиусов RE^{3+} ($\text{Er}^{3+} — 0.88\text{ \AA}$, $\text{Eu}^{3+} — 0.95\text{ \AA}$) и иона Al^{3+} (0.51 \AA) делает проблематичным использование модели простого изозарядного замещения $\text{RE}^{3+}(\text{Al}^{3+})$, справедливой при активации корунда ионами группы железа. Вместе с тем замещение $\text{RE}^{3+}(\text{Al}^{3+})$ может в принципе сопровождаться существенной перестройкой ближайшего окружения, обеспечивающей необходимое пространство для внедрения большого по размеру иона RE^{3+} (в [11] при обсуждении модели центров Y^{3+} в Al_2O_3 обсуждалось образование вакансий в окружающем ион кислородном октаэдре). В [1] в результате исследования местоположения в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имплантированных ионов Er^{3+} с помощью метода обратного резерфордского рассеяния и каналирования сделан вывод о локализации Er^{3+} в октаэдрических пустотах решетки. Хотя общий вид спектров люминесценции Er^{3+} в ИК-области ($^4I_{13/2}\text{--}^4I_{15/2}$) близок у наших образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ и имплантированных ионами Er^{3+} монокристаллов корунда [12], детальное сравнение спектров затруднительно из-за разных условий их измерений (спектральное разрешение). Вообще следует

иметь в виду, что в условиях ЗГ-синтеза материала, где активация редкими землями происходит одновременно с созданием наночастиц оксида алюминия при умеренных температурах, могут создаваться достаточно специфические центры, включающие ион RE^{3+} . Для выяснения детальной структуры центров предполагается использовать методы (магнитный резонанс и др.), чувствительные к атомному окружению ионов RE^{3+} .

Авторы благодарны О.Б. Гусеву за помощь в измерениях ИК-спектров люминесценции корунда с Er^{3+} , А.Н. Титкову за содействие в работе с атомно-силовым микроскопом и С.А. Басуну за измерения низкотемпературных спектров корунда, легированного Er^{3+} . Авторы признательны также А.В. Анкудинову за проведение измерений на атомно-силовом микроскопе.

Работа выполнена в рамках проектов целевых программ "Физика твердотельных наноструктур" и "Лазерная физика".

Список литературы

- [1] E. Alves, M.F. da Silva, G.N. van den Hoven, A. Polman, A.A. Melo, J.C. Soares. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Section B [Beam Interactions with Materials and Atoms] **B106**, 429 (1995).
- [2] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kutsenko, T.N. Vasilevskaya, R.I. Zakharchenya. Mater. Sci. Forum **239–241**, 687 (1997); S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya. J. Lumin. **72–74**, 41 (1997).
- [3] B.E. Yoldas. J. Appl. Chem. Biotech. **23**, 803 (1973); Р.И. Захарченя, И.К. Мешковский, Ф.С. Каплан. ДАН СССР **314**, 393 (1990).
- [4] R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya. J. Mater. Sci. **29**, 2806 (1994).
- [5] K.W. Jang, R.S. Meltzer. Phys. Rev. **B52**, 9, 6431 (1995).
- [6] Th. Schmidt, R.M. Macfarlane, S. Völker. Phys. Rev. **B50**, 21 15 707 (1994).
- [7] M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse. J. Lumin. **37**, 1, 9 (1987); B. Bihari, H. Eilers, B.M. Tissue. J. Lumin. **75**, 1, 1 (1997).
- [8] J.P. van der Ziel, L.G. Van Uitert. Phys. Rev. **180**, 2, 343 (1969).
- [9] G.N. van Hoven, E. Snoeks, A. Polman, J.W.M. van Uffelen, Y.S. Oei, M.K. Smit. Appl. Phys. Lett. **62**, 3065 (1993).
- [10] H. Bialas, H.J. Stolz. Z. Phys. **B21**, 319 (1975).
- [11] M.K. Loudjani, C. Haut, S. Parisot. Rad. Eff. Def. Sol. **134**, 233 (1995).
- [12] G.N. van der Hoven. Erbium-doped photonic materials based on silicon. Thesis. Universiteit Utrecht (1996).