

УДК 535.372

Г. А. Гринвалд, Н. А. Миронова

БЛИЖНЯЯ ИНФРАКРАСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $MgO:Ni^{2+}$

Институт физики АН ЛатвССР

Поступило 1. III 1978 г.

Спектр люминесценции кристаллов MgO с примесью ионов никеля состоит из трех полос излучения — зеленой, красной и ближней инфракрасной [1—4], которые обусловлены переходами между энергетическими уровнями $3d$ -электронов иона Ni^{2+} в MgO . На рис. 1 представлены схема энергетических уровней свободного иона Ni^{2+} (а), расщепление уровней Ni^{2+} кристаллическим полем MgO без учета спин-орбитального взаимодействия (б) и с его учетом (в) [3]. Зеленая полоса люминесценции соответствует переходу ${}^1T_2({}^1D) \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$. Природа красной полосы неясна. В [2] она приписывается переходу ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$, а в [3, 4] — переходу ${}^1T_2({}^1D) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$.

Ближняя инфракрасная полоса люминесценции Ni^{2+} в MgO обусловлена переходом ${}^3T_2({}^3F) \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$. Она вызывает наибольший интерес, потому что в монокристаллах MgF_2 , MnF_2 , $KMnF_3$, MgO , содержащих Ni^{2+} , было получено стимулированное излучение на фоновых линиях этого перехода [5].

В настоящей работе ставилась задача исследовать влияние концентрации Ni^{2+} на спектры люминесценции и поглощения монокристаллов $MgO:Ni^{2+}$ в переходе ${}^3T_2({}^3F) \rightleftharpoons {}^3A_2({}^3F)$. Монокристаллы $MgO:Ni^{2+}$ выращены эпитаксиально на подложках MgO , ориентированных в плоскости (100), методом химических транспортных реакций в малом зазоре. Методика их получения описана в [6]. Концентрация ионов никеля в поликристаллических источниках, используемых для получения монокристаллов MgO , составляла 1, 2, 5 ат.%. При этих значениях относительное отклонение концентраций никеля в монокристалле MgO от его концентрации в источнике меньше 15% [6], поэтому исследуемые в данной работе монокристаллы MgO имели концентрации никеля $1 \pm 0,15$, $2 \pm 0,30$ и $5 \pm 0,45$ ат.%. Толщина монокристаллических пленок 100—200 мкм. Следует отметить, что до настоящей работы люминесценция исследовалась только в кристаллах, выращенных из расплава.

Люминесценция наблюдалась с торца пленки перпендикулярно направлению возбуждающего света. Спектр разлагался монохроматором SPM-2 и регистрировался с помощью сернисто-свинцового фоторезистора. Спектральная ширина щели монохроматора 25 см^{-1} . Излучение возбуждалось галогенной лампой накаливания мощностью 300 Вт через светофильтр. Спектр поглощения снят на спектрофотометре «Beckman-Acta MVII».

Спектры люминесценции $MgO:Ni^{2+}$ при 90 К представлены на рис. 2. При концентрациях Ni^{2+} 1 (кривая а) и 2 ат.% в спектре наблюдаются две узкие бесфоновые линии А и А¹, соответствующие магнитодиполь-

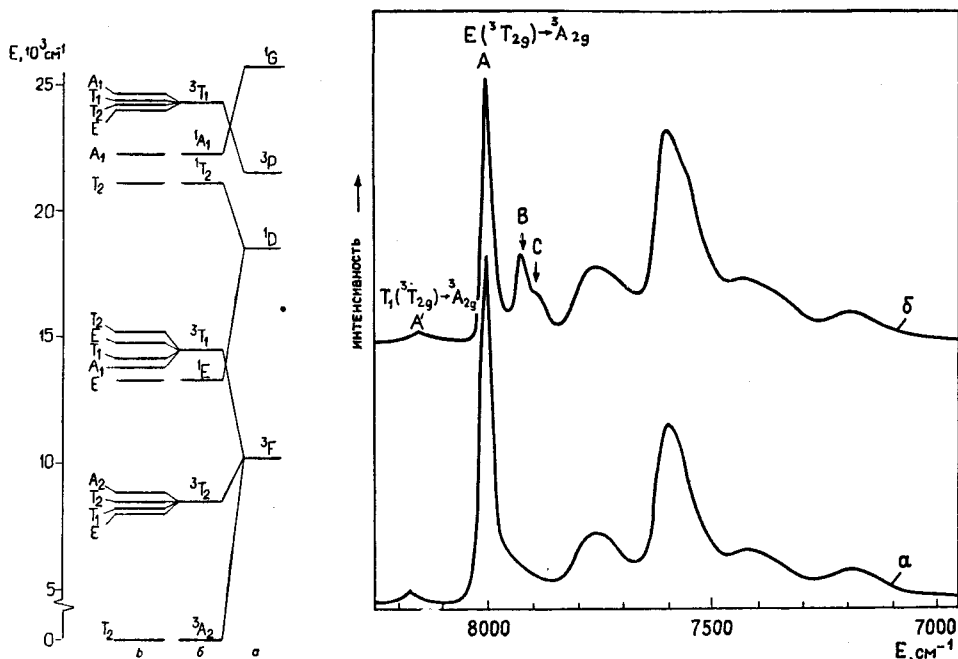


Рис. 1. Схема энергетических уровней свободного иона Ni^{2+} (а), иона Ni^{2+} в MgO без учета спин-орбитального взаимодействия (б) и с его учетом (в)

Рис. 2. Спектры люминесценции $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ для концентрации никеля 1, 2 ат. % (а) и 5 ат. % (б) при температуре 90 К

ным переходам с двух низших спин-орбитальных уровней E и T_1 возбужденного состояния 3T_2 иона Ni^{2+} на основное состояние 3A_2 .

Бесфононные линии сопровождаются широкой электронно-колебательной полосой с несколькими максимумами, которые образуются электронным переходом с одновременным рождением фононов. В [4] показано, что эта полоса описывается однофононным процессом и является электрически дипольным излучением, индуцированным нечетными колебаниями решетки. Позднее по температурной зависимости поглощения [6] и измерениям магнитного кругового дихроизма [7] был установлен магнитодипольный характер перехода $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$. В спектре люминесценции $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ (рис. 2, а) наиболее интенсивные фононные пики расположены на расстояниях ~ 230 , ~ 400 и $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ от бесфононной линии А. Пик люминесценции около 7200 cm^{-1} соответствует процессу с участием двух фононов энергии 400 cm^{-1} . Поскольку интенсивность второй бесфононной линии А' очень мала, связанная с ней электронно-колебательная полоса тоже практически незаметна. Спектр люминесценции $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ для концентраций 1 и 2 ат. % (см. рис. 2, а) практически совпадает со спектрами люминесценции кристаллов для меньших концентраций ионов никеля 0,01 [1, 2] и 0,1 вес. % [4].

Для концентрации Ni^{2+} 5 ат. % в спектре люминесценции при 90 К появляются новые бесфононные линии 7927 cm^{-1} (В) и 7893 cm^{-1} (С) (см. рис. 2, б). При понижении температуры интенсивность этих дополнительных линий сильно возрастает (рис. 3) и в спектре люминесценции при 50 К наблюдаются три дополнительных бесфононные линии В, С и D (см. рис. 3, б) на расстояниях 83, 114 и 180 cm^{-1} от линии А, соответствующей переходу $E(^3T_2) \rightarrow ^3A_2$. Положения бесфононных линий даны в таблице.

С увеличением концентрации Ni^{2+} в MgO меняется и электронно-колебательная структура полосы люминесценции. Линиям B , C и D соответствуют фоновые повторения, которые перекрываются с электронно-колебательной структурой перехода $E(^3T_2) \rightarrow ^3A_2$ в ионе Ni^{2+} . Это хорошо видно на рис. 3, где самый интенсивный фоновый пик около 7600 см^{-1}

Положение бесфоновых линий люминесценции $MgO:Ni^{2+}$ в см^{-1} и их идентификация

Концентрация, ат.%	Т, К	$T_1(^3T_2) \rightarrow ^3A_2$	$E(^3T_2) \rightarrow ^3A_2$	Пары Ni^{2+}
1	90	8178	8002	—
2	90	8178	8002	—
5	90	8150	8005	7927
5	50	—	8007	7924
				7893
				7827

с ростом интенсивностей бесфоновых линий B , C и D становится тройным. Расстояния между этими тремя максимумами равны расстояниям между бесфоновыми линиями A , B и D . Линии B и C в электронно-колебательной структуре не разделяются, поскольку расстояние между ними 31 см^{-1} . Электронно-колебательная структура полосы люминесценции для MgO с 5 ат. % Ni^{2+} описана с использованием разности энергий бесфоновых линий и фононов. Энергии фононов ~ 230 , ~ 400 и

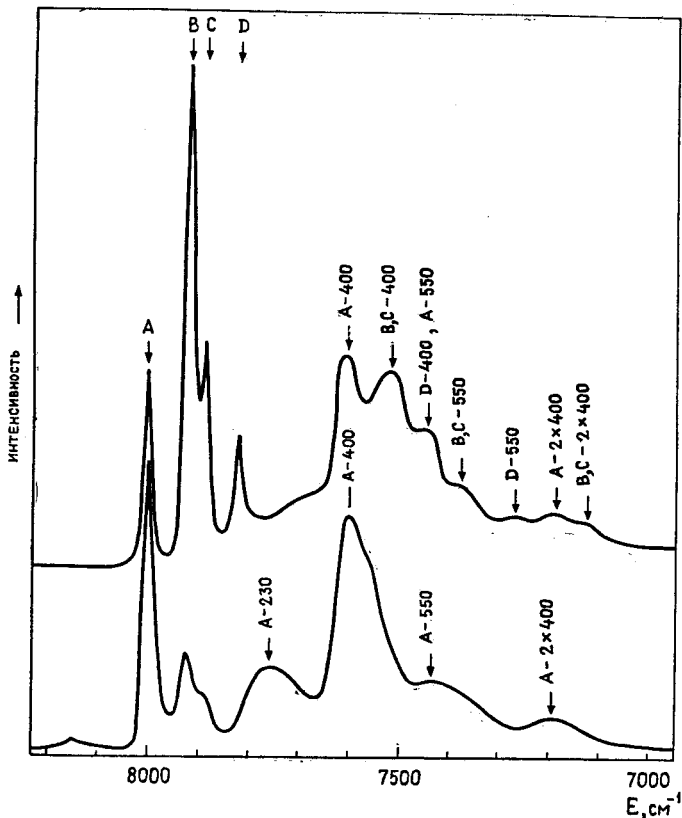


Рис. 3. Спектры люминесценции $MgO:Ni^{2+}$ для концентрации никеля 5 ат. % при температуре 90 К (а) и 50 К (б)

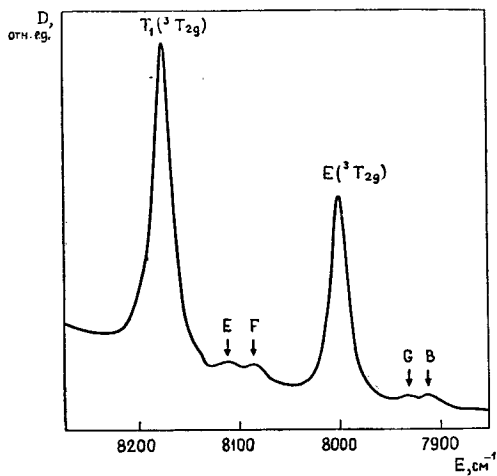


Рис. 4. Спектр поглощения MgO : Ni²⁺ в области бесфононных переходов ${}^3A_2 \rightarrow T_1({}^3T_2)$ и ${}^3A_2 \rightarrow E({}^3T_2)$ при температуре 90 К

$\sim 550 \text{ см}^{-1}$ получены из спектра люминесценции MgO с 1 ат. % Ni²⁺ (см. рис. 2,а), где наблюдаются фононные повторения одной бесфононной линии А.

В спектре поглощения Ni²⁺ в MgO, как и в спектре люминесценции при концентрации 1 ат. %, наблюдаются две бесфононные линии 8178 и 8002 см⁻¹, соответствующие переходам с уровня 3A_2 на $T_1({}^3T_2)$ и $E({}^3T_2)$, и электронно-колебательные пики, соответствующие электронному переходу в примесном ионе с одновременным рождением фонона. На рис. 4 изображена часть спектра около бесфононных линий. С увеличением концентрации Ni²⁺ с длинноволновой стороны электронных линий появляются дополнительные линии при 8116 (E), 8090 (F), 7942 (G) и 7923 см⁻¹ (B). Дополнительные линии E, F, G и B намечаются в спектре MgO с концентрацией Ni²⁺ 2 ат. %, но четко видны при концентрации 5 ат. % (см. рис. 3).

Новые линии люминесценции и поглощения MgO : Ni²⁺ не могут быть объяснены исходя из схемы энергетических уровней Ni²⁺ в MgO (см. рис. 1). Появление этих линий только с увеличением концентрации никеля указывает на их принадлежность к спектру обменно-связанных друг с другом пар ионов Ni²⁺.

Факт, что при понижении температуры интенсивность дополнительных электронных линий люминесценции сильно возрастает (см. рис. 3), свидетельствует о том, что конечные состояния соответствующих квантовых переходов являются не основными, поэтому убывание их населенностей с понижением температуры увеличивает вероятность излучательных переходов. Об этом же свидетельствует и то, что линия B при 7924 см⁻¹, которая наблюдается как в излучении, так и в поглощении, значительно интенсивнее в излучении. Установлено, что при понижении температуры одновременно с ростом интенсивности парных бесфононных линий излучения интенсивность бесфононной линии излучения изолированного иона Ni²⁺ уменьшается (см. рис. 3). Это можно объяснить тем, что происходит передача энергии от изолированных ионов Ni²⁺ их парам.

В работе [9] определены разрешенные термы пар примесных ионов Ni²⁺ в кристаллах со структурой типа NaCl. Однако для идентификации обнаруженных линий поглощения и излучения необходим количественный расчет энергетических уровней пар примесных ионов Ni²⁺ в MgO.

В заключение выражаем благодарность Бандуркиной Г. В. за выращивание монокристаллов, Лагздонису Ю. за помощь в измерении спектра поглощения и Улманису У. А. за постоянный интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ralph J. E., Townsend M. G. Near infrared fluorescence and absorption spectra of Co^{2+} and Ni^{2+} in MgO . — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, N 1, pp. 149—154.
2. Ralph J. E., Townsend M. G. Fluorescence and absorption spectra of Ni^{2+} in MgO . — «J. Phys. C: Solid State Phys.», 1970, vol. 3, N 1, pp. 8—18.
3. Wehse W. E., Lee K. H., Yun S. I., Sibley W. A. Ni^{2+} emission in MgO , KMgF_3 , KZnF_3 and MgF_2 . — «J. Luminescence», 1975, vol. 10, N 3, pp. 149—162.
4. Manson N. B. One-phonon vibronic transition ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ of Ni^{2+} in MgO . — «Phys. Rev. B: Solid State», 1971, vol. 4, N 8, pp. 2645—2655.
5. Johnson L. F., Guggenheim H. F., Thomas R. A. Phonon-terminated optical masers. — «Phys. Rev.», 1966, vol. 149, N 1, pp. 179—185.
6. Bird B. D., Osborne G. A., Stephens P. J. Magnetic circular dichroism of impurities in solids: Vibrationally induced $d \rightarrow d$ transitions in $\text{MgO}:\text{Ni}$. — «Phys. Rev. B: Solid State», 1972, vol. 5, N 5, pp. 1800—1812.
7. Wong K. Y., Sengupta D., Krausz E. R. Magnetic circular dichroism of the ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ band of $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$. — «Chem. Phys. Lett.», 1973, vol. 21, N 1, pp. 137—139.
8. Миронова Н. А., Бандуркина Г. В. Эпитаксиальное выращивание монокристаллических твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. — «Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук», 1975, № 4, с. 197—202.
9. Найш В. Е., Мень Б. А., Мень А. Н. Оптические термы пар примесных ионов в кристаллах со структурами корунда и NaCl . — «Опт. и спектр.», 1975 т. 39, вып. 5, с. 909—915.

$\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ SINGLE CRYSTAL THIN FILMS NEAR INFRARED
LUMINESCENCE

G. Grinvald, N. Mironova

Summary

The infrared emission and absorption of $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ is reported. The observed transitions occur between the $E({}^3T_2)$, $T_1({}^3T_2)$ excited terms and the 3A_2 ground term of Ni^{2+} . With increasing concentration of nickel some extra lines appear in the spectra which are considered to arise from Ni^{2+} pairs.