

## ABSORBȚIA LUMINII ȘI FOTOLUMINESCENȚA IONILOR $Eu^{3+}$ ÎN CRISTALE DE $CaF_2$

**Dumitru UNTILA, Oxana RACOVEȚ, Silvia EVTODIEV, Mihail CARAMAN**

*LCȘ „Fotonică și Metrologie Fizică”*

From optical transmittance and photoluminescence measurements of natural crystals of  $CaF_2:Eu$  was established the correlation between energy states diagram of  $Eu^{3+}$  ion and the structure of these bands. Photon absorption in this material occurs at electronic transitions from the  ${}^7F_0$  level on the  $G, D, L$  configuration levels of  $Eu^{3+}$  ion. Because  ${}^7F_1$  level population is much smaller than the  ${}^7F_0$  fundamental level population, the photon absorption intensity which involving  ${}^7F_1$  level is not evident in absorption spectra at room temperature.  $CaF_2:Eu^{3+}$  crystal photoluminescence is determined by electron radiative transitions from  ${}^3D_0$  level to the low energy levels  ${}^7F_0, {}^7F_2$  and, perhaps,  ${}^7F_3$ .

### Introducere

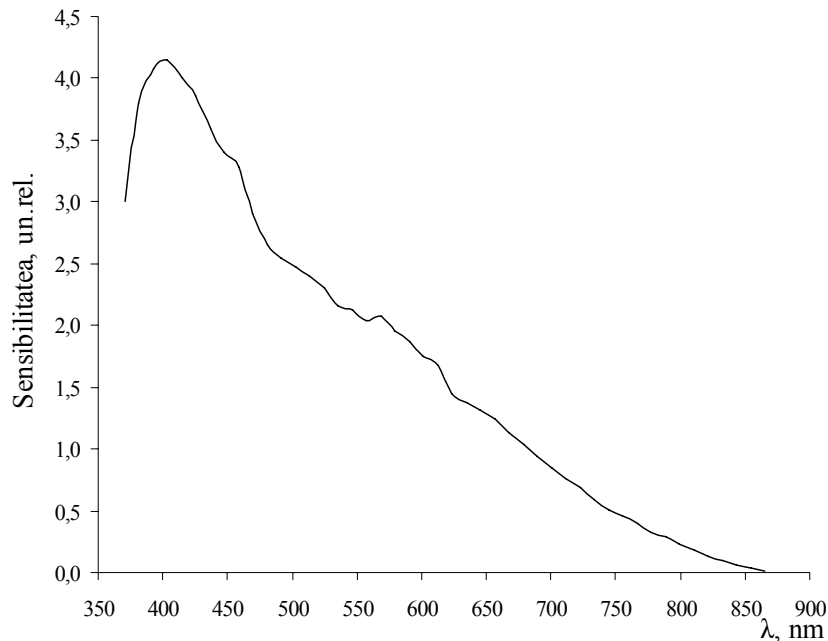
Cationii pământurilor rare  $Eu, Sm, Er, Tm$ , implantați în cristale de fluorit ( $CaF_2$ ), sticle ale oxizilor de sodiu și bariu, creează centre de cristalizare a soluției solide  $Ca-Eu-F$  și a compușilor oxizi  $Eu_2O_3$  [1-3]. Implantarea acestor elemente chimice în rețeaua cubică a fluoritului ( $CaF_2$ ), baritului ( $BaF_2$ ) și a sticlelor oxidice este determinată de raza mică a acestor ioni în raport cu atomii de bază ai materialului. Învelișul  $4f$  în ionii trivalenți ai lantanidelor este parțial ocupat, fapt ce determină proprietățile optice deosebite ale acestora. Interesul deosebit al cercetătorilor față de aceste materiale se datorează faptului că sticlele și cristalele dopate cu  $Er$  și  $Tm$  au găsit utilizare largă în surse laser cu emisie în regiunea  $IR$  apropiat, în materiale fotoluminescente în regiunea vizibil și  $IR$ , amplificatori optici ș.a. [4, 5]. În ultimii ani se acordă atenție sporită cercetării materialelor cu emisie luminescentă în regiunea vizibilă a spectrului pe baza ionilor pământurilor rare. În calitate de material de bază pentru aceste aplicații bine se manifestă fluoritul ( $CaF_2$ ), care are transparență optică înaltă și indici de refracție relativ mici, în regiunea vizibilă a spectrului, factori ce limitează pierderile de radiație la absorbție și reflexie [6].

În lucrare se cercetează spectrele de absorbție și fotoluminescență ale cristalelor naturale de  $CaF_2:Eu^{3+}$ , la temperatura camerei.

### Metodica experimentului

Din cristale masive de  $CaF_2:Eu$  au fost tăiate plăci plan-paralele cu grosimea de  $1\div 8$  mm, cu aria suprafeței  $\sim 1$  cm<sup>2</sup>. Suprafețele exterioare au fost netezite folosind pulbere de  $SiC$  și din diamant sintetic, cu dimensiunea granulelor de  $0,5\div 10$  μm. Pentru netezirea finală ( $CCI-14$ ) s-a folosit pulbere cu dimensiuni nanometrice din  $Al_2O_3$ . Spectrele de transmisie a luminii și de fotoluminescență au fost înregistrate la o instalație asamblată pe baza monocromatorului  $MIP-2$ , cu rețele de difracție cu  $1200$  mm<sup>-1</sup> și  $600$  mm<sup>-1</sup>. În calitate de surse de lumină în regiunea  $UV$  s-a folosit lampa cu hidrogen-deuteriu, iar în regiunea vizibilă – lampa cu filament incandescent din W. Spectrele  $t(\lambda)$  și  $R(\lambda)$ , în regiunea  $200\div 900$  nm, au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului  $Specord M-40$ , iar în regiunea  $2,5\div 10$  μm cu spectrofotometrul  $Specord IR-75$ . În intervalul lungimilor de undă  $0,9\div 2,5$  μm, transmitanța optică  $t$  și coeficientul de reflexie  $R$  au fost măsurate la instalația asamblată pe baza monocromatorului  $MIP-2$ , cu receptor din  $Ge:Cu$ , răcit până la temperatura de  $80$  K. Fotoluminescența probelor a fost excitată cu radiația laserului  $N_2$  ( $\lambda=337,4$  nm). Densitatea fasciculului de radiație la suprafața eșantionului a fost cuprinsă în limitele  $40\div 100$  mW/cm<sup>2</sup>. În calitate de receptori de radiație în regiunea  $220\div 900$  nm s-a folosit fotomultiplicatorul  $\Phi\Xi V-100$ . Întrucât fotosensibilitatea  $S_i$  a fotomultiplicatorului depinde de lungimea de undă, s-a efectuat gradarea instalației după energie.

În Figura 1 este prezentat graficul sensibilității spectrale relative a instalației în funcție de lungimea de undă.



**Fig.1.** Dependenta sensibilității spectrale relative a instalației (MIP-2, ФЭУ-100) în funcție de lungimea de undă.

În calitate de sursă de lumină etalon a fost utilizată o lampă cu filament din  $W$ , la temperatura de 2800 K.

### Rezultate experimentale

Coeficientul de absorbție  $\alpha$  al plăcilor cu grosimea  $d \gg \lambda$ , în regiunea spectrală în care  $n^2 \gg k^2$  ( $n$  – indicele de refracție,  $k$  – coeficientul de extincție), poate fi calculat din măsurătorii ai coeficientului de transmisie  $t$  și de reflexie  $R$ , cu ajutorul formulei [7]:

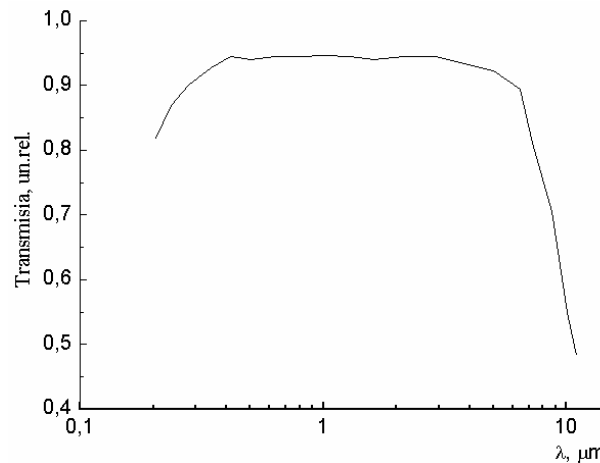
$$t = \frac{(1-R)^2 [1 + (\lambda\alpha / 4\pi n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}}, \quad (1)$$

aici  $\lambda$  este lungimea de undă a luminii incidente.

În regiunea vizibilă și IR apropiat  $\alpha\lambda / 4\pi \ll 1$  și pentru densitatea optică  $D$  se obține formula:

$$D = \alpha d = \ln \left[ \frac{1}{2t} \left( (1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 t} \right) \right]. \quad (2)$$

În Figura 2 este prezentată dependența spectrală a coeficientului de transmisie a luminii prin placa de  $CaF_2$ , cu grosimea de 4,5 mm.



**Fig.2.** Dependenta spectrală a transmitanței optice de lungimea de undă, pentru placa de  $CaF_2$  cu grosimea de 4,5 mm.

După cum se vede din Figura 2, în regiunea spectrală de la 330 nm până la 6200 nm, coeficientul de transmisie  $t$  nu depinde de lungimea de undă și este mai mare de 0,9. După cum s-a demonstrat în [8,9], se pot selecta plăci din fluorit, marginea frontierei de transmisie a cărora în regiunea UV vid este deplasată până la  $\lambda=121,6$  nm.

Dependența spectrală a densității optice ( $ad$ ) a plăcii  $CaF_2:Eu^{3+}$  la temperatura camerei a fost calculată cu ajutorul formulei (2) și este prezentată în Figura 3.

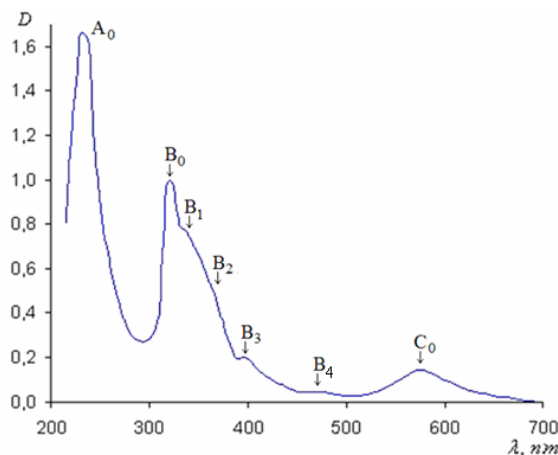


Fig.3. Dependenta spectrală a densității optice a centrului  $Eu^{3+}$  în  $CaF_2$ .

Din această prezentare grafică observăm că în regiunea 220÷700 nm se văd clar trei benzi de absorbție cu maxime bine conturate la 232,9 nm ( $A_0$ , 5,32 eV), 320,1 nm ( $B_0$ , 3,87 eV), 575,6 nm ( $C_0$ , 2,15 eV) și o bandă de intensitate mai mică la 470 nm ( $B_4$ , 2,64 eV). Aripa spre energii mici a benzii  $B_0$  este compusă din cel puțin trei subbenzi de absorbție, a căror intensitate descrește odată cu energia. Extremitățile acestor subbenzi sunt localizate la lungimile de undă 326,0 nm (3,80 eV), 352 nm (3,24 eV) și 390 nm (3,18 eV).

În Figura 4 este prezentată diagrama energetică a ionului  $Eu^{3+}$  în configurație tetraedrică. Tot aici sunt prezentate și tranzițiile radiative permise ale ionului  $Eu^{3+}$ . Starea fundamentală a ionului  $Eu^{3+}$  corespunde multipletului  ${}^7F_{0-3}$ . Nivelurile acestui multiplet practic nu sunt influențate de baza cristalină în care se află [2]. Stările excitate ale ionului  $Eu^{3+}$  pot corespunde tranzițiilor electronilor pe nivelul  $5D_j$ , ( $j=0, 1, 2, \dots$ ), precum și pe alte niveluri ( $5D, 6S, 6P$ , ș.a.).

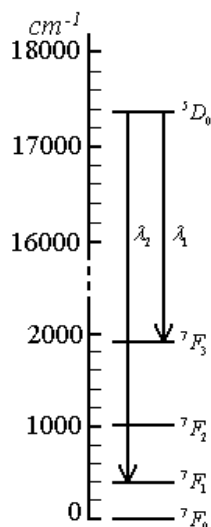


Fig.4. Diagrama nivelurilor energetice ale ionului  $Eu^{3+}$ , în configurație tetraedrică [2].

Regulile de selecție pentru tranzițiile electronice în configurații cu centru de inversie permit tranziții de pe nivelul  ${}^5D_0$  pe nivelurile fundamentale  ${}^7F$  ( ${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_3$  și  ${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_1$ ).

După cum se vede din Figura 4, nivelul fundamental al ionului  $Eu^{3+}$  este  ${}^7F_0$ . La un interval energetic de  $\sim 45$  meV se găsește nivelul  ${}^7F_1$ , care la temperatura camerei (293 K) este parțial populat în rezultatul tranzițiilor termice ale electronilor  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Fotonii din intervalul UV al spectrului de asemenea generează tranziții ale electronilor de pe acest nivel ( ${}^7F_1$ ) pe nivelurile parțial populate  $D$ ,  $G$ ,  $L$ .

În Tabelul 1 sunt introduse date privind energiile corespunzătoare maximelor benzilor de absorbție (Fig.3) și, conform diagramei (Fig.4), cele mai probabile tranziții electronice.

Tabelul 1

### Energiile corespunzătoare maximelor benzilor de absorbție (Fig.3) și tranzițiile electronice posibile

Nr. crt.	Identificarea benzii	$\lambda$ , nm	$H\nu$ , eV	Tranzițiile posibile între nivelurile ionului $Eu^{3+}$
1	$A_0$	233,0	5,32	-
2	$B_0$	320,0	3,87	${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5G_6$
3	$B_1$	350,0	3,54	${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_4$
4	$B_2$	372,0	3,33	${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5G_4$
5	$B_3$	395,0	3,14	${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5L_6$
6	$C_0$	575,0	2,16	${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_0$

După cum s-a menționat mai sus, fotoluminescența cristalelor  $CaF_2:Eu$  a fost excitată cu radiația laserului  $N_2$ , cu energia 3,68 eV. După cum se vede din Figura 3, radiația laserului  $N_2$  se absoarbe efectiv de către ionii  $Eu^{3+}$ , generând tranziția electronilor de pe nivelul fundamental  ${}^7F_0$  al ionului  $Eu^{3+}$  pe nivelurile  ${}^5G_4$ ,  ${}^5D_4$ . Întrucât valorile energiilor benzilor de emisie fotoluminescentă sunt mult mai mici de 3,14 eV, putem presupune că fotoluminescența din regiunea roșu-oranj are loc în rezultatul tranzițiilor electronilor de pe nivelul cu cel mai mare timp de viață ( ${}^5D_0$ ) pe nivelurile cu energie mai mică ( ${}^7F$ ). De pe acest nivel ( ${}^5D_0$ ) se realizează tranzițiile electronilor în starea fundamentală, cu emisie a benzilor prezentate în Figura 5.

Spectrul de emisie luminescentă la excitare în banda  $B$  de absorbție (Fig.5) este localizat în regiunea 500÷670 nm și este compus din două benzi –  $a_0$  și  $b_{0,1,2}$ . Banda  $FL$  din regiunea roșu-oranj (b) este compusă din cel puțin trei subbenzi, cu valori maxime la 572 nm, 618 nm și 640 nm. În regiunea verde a spectrului se conturează o bandă de emisie de intensitate mai mică, cu valoare maximă la lungimea de undă 522 nm.

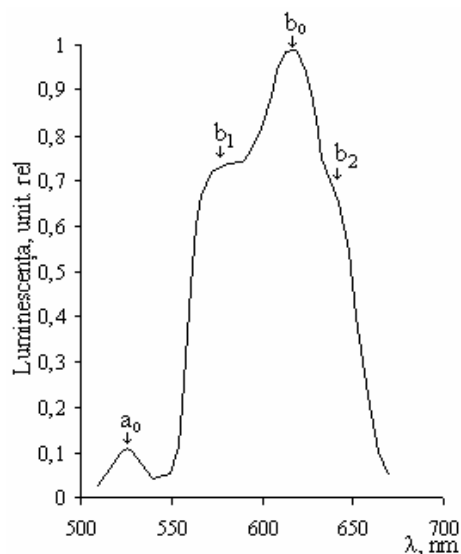


Fig.5. Spectrul de emisie luminescentă a cristalelor  $CaF_2:Eu$  la temperatura camerei. (Excitare:  $\lambda=337,4$  nm. Densitatea medie a fascicolului  $\sim 250$  mW/cm<sup>2</sup>)

Lungimile de undă și energiile fotonilor corespunzătoare maximelor benzilor de emisie fotoluminescentă a cristalelor  $CaF_2:Eu^{3+}$ , la temperatura camerei, și interpretările cele mai probabile sunt introduse în Tabelul 2.

Tabelul 2

**Energiile probabile corespunzătoare maximelor benzilor de emisie luminescentă și tranzițiile electronice posibile**

Nr. crt.	Indexarea benzii	$\lambda$ , nm	$h\nu$ , eV	Interpretare
1	$a_0$	522	2,375	-
2	$b_1$	572	2,164	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_0$
3	$b_0$	618	2,006	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_2$
4	$b_2$	640	1,937	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_3$

**Concluzii**

✓ Cristalele naturale de fluorit ( $CaF_2$ ) sunt transparente optic în intervalul lungimilor de undă, de la frontiera UV-vid până la  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Coeficientul de transmisie optică în intervalul lungimilor de undă  $0,4 \div 6,0 \mu\text{m}$  este mai mare de 0,9 și atinge mărimea maximă de 0,95 în intervalul  $0,6 \div 3,0 \mu\text{m}$ .

✓ Eu în cristalele de  $CaF_2$  formează trei benzi de absorbție în regiunea UV-vizibil a spectrului. Benzile de absorbție se identifică cu tranziții optice între nivelul fundamental al ionului  $Eu^{3+}$  ( ${}^7F_0$ ) și nivelurile cu energie mult mai mare decât kT ( $G, D, L$ ).

✓ Cristalele  $CaF_2:Eu$  la excitare cu radiația laserului  $N_2$  ( $\lambda=337,4 \text{ nm}$ ) emit luminescență intensă în regiunea oranj-roșu a spectrului. Benzile de emisie fotoluminescentă se identifică cu tranzițiile electronice între nivelul  ${}^5D_0$  și nivelurile  ${}^7F_0, {}^7F_2$  și  ${}^7F_3$  ale ionului  $Eu^{3+}$  din rețeaua cristalină cubică a fluoritului ( $CaF_2$ ).

**Referințe:**

1. Feofilov P.P. Luminescence of tri- and bivalent ions of the rare earths in crystals of fluorite type // Acta Physica Polonica. 1964, no.26, p.331-342.
2. Феофилов П.П. Линейчатая люминесценция активированных кристаллов. (Редкоземельные ионы в монокристаллах  $MeF_2$ ) // Известия АН СССР. Серия физическая, 1962, т.26, Ч.4, с.435-449.
3. Marimuthu K., Surendra B.S., Muralidharan G., Arumugam S., Jayasankar C.K. Structural and optical studies of  $Eu^{3+}$  ions in alkali borate glasses // Physica Status Solidi (A), 2009, no.206, p.131-139.
4. Yang W.-J., Chena T.-M. Structural and optical studies of  $Eu^{3+}$  ions in alkali borate glasses // Appl. Phys. Lett., 2007, no.90.
5. Tikhomirov V.K., Méndez-Ramos J., Rodríguez V.D., Furniss D., Seddon A.B. // Alloys Compd., 2007, no.436, p.216-220.
6. Воронкова Е.М., Гречушников В.М., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для ИК-техники. - Москва: Наука, 1965, с.81-92.
7. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. - Москва: Наука, 1977, с.61.
8. Герасимова Н.Г., Куликов С.А. // Оптикомеханическая промышленность, 1958, №1, с.17.
9. Laufer A.H., Pirog J.A., McNesby J.W. // Journal Opt. Soc. Am., 1965, no.55, p.64.

**Notă:** Lucrările au fost efectuate în Laboratorul de Cercetări Științifice „Fotonică și Metrologie Fizică”, în cadrul Proiectului instituțional 11.817.05.12A.

Prezentat la 29.05.2012