

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1974.3.10>

УДК 535.37

Э. ИЛЬМАС, А. КУЗНЕЦОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ИОНЕ

Ce<sup>3+</sup> в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \*

Ионы редкоземельных элементов очень плохо входят в монокристаллы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому спектры этих ионов в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти не исследованы. Однако порошкообразная Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть активирована многими редкоземельными ионами. Получающиеся при этом люминофоры имеют характерные для редкоземельных ионов спектры свечения. Наиболее известен среди таких люминофоров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce, который применялся в качестве катодлюминофора с коротким послесвечением ( $\tau \sim 5 \cdot 10^{-7}$  сек) в электроннолучевых трубках.

В настоящей работе с целью выяснения природы центров свечения в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce исследована фотолюминесценция этого люминофора при возбуждении в области энергий от 4,0 до 14,5 эв. В качестве объектов исследования использовались образцы люминофора, приготовленные по общепринятой методике: путем прокалки на воздухе или в слабом токе кислорода смеси аммонийных квасцов NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O, нитрата церия Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и сульфата магния MgSO<sub>4</sub> (все реактивы высокой чистоты). Смесь исходных веществ составлялась с таким расчетом, чтобы готовый продукт содержал около 1,5 вес. % Ce и 0,5 вес. % Mg. Введение магния увеличивает яркость свечения люминофора при катодном возбуждении.

Вопрос о валентном состоянии Ce в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в литературе не обсуждался. По-видимому, предполагается, что он присутствует в люминофоре в виде Ce<sup>3+</sup>. Однако такое предположение вызывает некоторые сомнения, так как синтез Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce осуществляется в окислительных условиях, не исключающих перехода Ce в четырехвалентное состояние. Непонятно также, какую роль может играть магний в люминофоре с трехвалентным церием. Ввиду этого природу центров свечения в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce нельзя считать окончательно выясненной; ее изучение может дать ценную информацию для улучшения методики синтеза этого люминофора.

## Методика и результаты эксперимента

Для измерения спектров возбуждения люминесценции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce применялся вакуумный монохроматор СП-68 с проточной водородной лампой или монохроматор спектрофотометра СФ-4. Спектры измерялись

\* Работа докладывалась на IV Всесоюзном совещании по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных элементов, в Свердловске 25—28 сентября 1973 г.

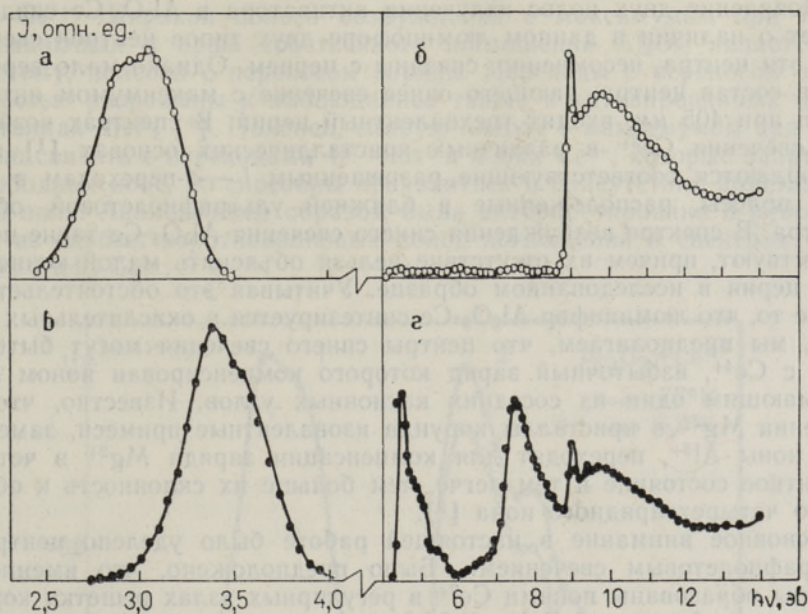


Рис. 1. Спектры излучения  $Al_2O_3-Ce$  при возбуждении фотонами с энергией 10,2 и 7,7 эв соответственно (а, в) и спектры возбуждения этих излучений (б, г).

в режиме постоянного числа падающих фотонов. Постоянство квантовой интенсивности возбуждающего света для разных длин волн контролировалось по интенсивности люминесценции салицилата натрия, имеющего независимый от длины волны квантовый выход. Интенсивность возбуждающего света устанавливалась изменением ширины щелей монохроматора. Для измерения спектров излучения использовался монохроматор ЗМР-3. В спектры вносились поправки на дисперсию монохроматора и спектральную чувствительность фотоумножителя.

Спектры излучения и спектры возбуждения люминесценции катодолюминофора  $Al_2O_3-Ce$ , измеренные при  $300^\circ K$ , приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что  $Al_2O_3-Ce$  имеет две полосы излучения, спектры возбуждения которых различны. Максимум интенсивности синей полосы излучения (рис. 1, а) расположен в области 400—405 нм ( $\sim 3,05$  эв). Это излучение возбуждается только в области поглощения основного вещества  $Al_2O_3$ , т. е. при  $h\nu_b > 8,75$  эв (рис. 1, б). Оно неоднократно наблюдалось и ранее многими авторами при катодном возбуждении и служит «рабочим» излучением катодолюминофора  $Al_2O_3-Ce$  в электроннолучевых трубках. Максимум интенсивности ультрафиолетовой полосы излучения (рис. 1, в) находится при 360 нм ( $\sim 3,47$  эв). Эта полоса ранее, по-видимому, не наблюдалась. Спектр возбуждения ультрафиолетового свечения содержит интенсивные полосы, расположенные в области прозрачности  $Al_2O_3$ , т. е. при  $h\nu_b < 8,75$  эв. В области поглощения основного вещества  $Al_2O_3$  ультрафиолетовое излучение возбуждается слабо. Изображенный на рис. 1, г спектр возбуждения ультрафиолетового излучения в области  $h\nu_b > 8,75$  эв сильно искажен прохождением через выделяющие это излучение фильтры синего излучения, которое эффективно возбуждается в этой области спектра и трудно отделимо от ультрафиолетового. Обе полосы излучения  $Al_2O_3-Ce$  имеют дублетную структуру.

Появление двух полос излучения активатора в  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$  свидетельствует о наличии в данном люминофоре двух типов центров свечения. Оба эти центра, несомненно, связаны с церием. Однако мало вероятно, что в состав центра, дающего синее свечение с максимумом интенсивности при 405 нм, входит трехвалентный церий. В спектрах возбуждения свечения  $\text{Ce}^{3+}$  в различных кристаллических основах [1] всегда наблюдаются соответствующие разрешенным  $f-d$ -переходам в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  полосы, расположенные в ближней ультрафиолетовой области спектра. В спектре возбуждения синего свечения  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$  такие полосы отсутствуют, причем их отсутствие нельзя объяснить малой концентрацией церия в исследованном образце. Учитывая это обстоятельство, а также то, что люминофор  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$  синтезируется в окислительных условиях, мы предполагаем, что центры синего свечения могут быть связаны с  $\text{Ce}^{4+}$ , избыточный заряд которого компенсирован ионом  $\text{Mg}^{2+}$ , занимающим один из соседних катионных узлов. Известно, что при введении  $\text{Mg}^{2+}$  в кристаллы корунда изовалентные примеси, замещающие ионы  $\text{Al}^{3+}$ , переходят для компенсации заряда  $\text{Mg}^{2+}$  в четырехвалентное состояние и тем легче, чем больше их склонность к образованию четырехзарядного иона [2].

Основное внимание в настоящей работе было уделено центрам с ультрафиолетовым свечением. Было предположено, что именно эти центры образованы ионами  $\text{Ce}^{3+}$  в регулярных узлах решетки корунда. Хотя ионный радиус  $\text{Ce}^{3+}$  (1,02 Å) значительно превосходит ионный радиус  $\text{Al}^{3+}$  (0,57 Å), образование таких центров, по-видимому, возможно. Как показано в работе [3], алюминат церия  $\text{CeAlO}_3$ , также как и корунд, имеет ромбоэдрическую решетку (структура ильменита). Параметры ромбоэдрической ячейки  $\text{CeAlO}_3$   $a = 5,327$  Å и  $\alpha = 60^\circ 15'$  очень мало отличаются от соответствующих параметров ячейки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $a = 5,124$  Å и  $\alpha = 55^\circ 17'$ . В пользу предположения о связи центров ультрафиолетового свечения с  $\text{Ce}^{3+}$  говорит и то, что полоса излучения имеет характерное дублетное расщепление и в ближней ультрафиолетовой области наблюдаются интенсивные полосы возбуждения (поглощения).

Для увеличения концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приготовленный по обычной методике люминофор  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$  был прокален в атмосфере водорода при температуре 1300°C. Это привело к 7-кратному усилению выхода ультрафиолетового свечения и почти к полному исчезновению синего свечения. Можно предполагать, что при указанной обработке имевшиеся в люминофоре ионы  $\text{Ce}^{4+}$  восстанавливаются до  $\text{Ce}^{3+}$ .

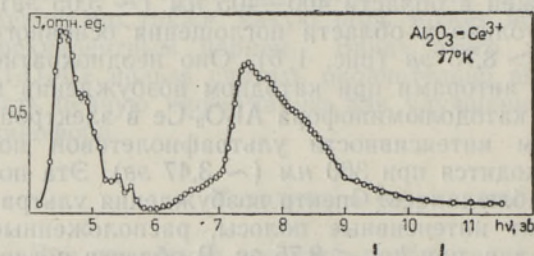


Рис. 2. Спектр возбуждения УФ-свечения  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}^{3+}$ , подвергнутого прокалке в атмосфере водорода.

На рис. 2 приведен измеренный при температуре жидкого азота в области энергий от 4,0 до 11,7 эв спектр возбуждения ультрафиолетового свечения прокаленного в водороде образца. Как видно, спектр состоит из группы интенсивных полос в области 4,0—6,0 эв, слабой полосы при 6,5 эв и интенсивной полосы с максимумом при 7,5 эв. Полосы в области 4,0—6,0 эв можно связать с переходами  $4f^1-5d^1$  в

ионе  $Ce^{3+}$ . Широкая полоса возбуждения с максимумом при 7,5 эв, примыкающая к краю собственного поглощения  $Al_2O_3$ , является, по-видимому, полосой с переносом заряда. Переходы с переносом заряда полностью разрешены и наблюдались также в активированных церием кристаллах  $MeF_2$  [4]. Наконец, слабую полосу с максимумом при 6,5 эв можно связать с переходами  $4f^1 - 6s^1$  в ионах  $Ce^{3+}$ , которые запрещены в свободном ионе, но способны проявляться в присутствии кристаллического поля. Аналогичным образом была интерпретирована в работе [4] одна из слабых коротковолновых полос поглощения в спектрах поглощения  $MeF_2-Ce^{3+}$ .

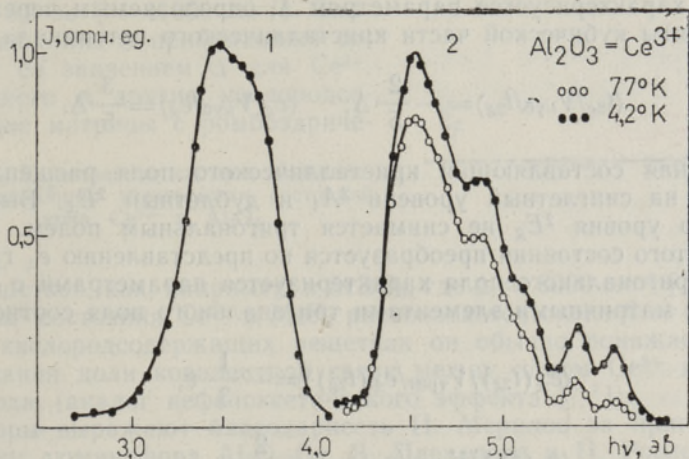


Рис. 3. Спектр излучения (1) и спектры возбуждения (2, 3)  $Al_2O_3-Ce^{3+}$  при низких температурах.

Для более подробного изучения структуры длинноволновых полос участок спектра возбуждения от 4,2 до 6,0 эв был измерен при температурах 77 и 4,2° К (рис. 3). Понижение температуры до 4,2° К приводит к достаточно четкому выделению в указанной области спектра пяти накладывающихся друг на друга полос с максимумами при 4,53; 4,89; 5,16; 5,4 и 5,6 эв. Во всех этих полосах возбуждается ультрафиолетовое свечение, спектр которого, измеренный при 4,2° К, приведен на рис. 3. Хорошо видна дублетная структура полосы излучения, хотя четкого разделения полосы на отдельные компоненты получить не удалось даже при этой температуре. Величина расщепления составляет около 0,2 эв, что согласуется с величиной спин-орбитального расщепления основного состояния  $^2F$  иона  $Ce^{3+}$ , равной в свободном ионе 0,28 эв. В кристалле величина спин-орбитального расщепления уменьшается из-за расплывания облака  $4f$ -электрона.

### Обсуждение результатов

Полосы возбуждения, наблюдаемые в области 4,2—6,0 эв, следует приписать, как было отмечено, электронным переходам из основного состояния  $^2F_{7/2}$  иона  $Ce^{3+}$ , принадлежащего конфигурации  $4f^1$ , на различные уровни расщепленной конфигурации  $5d^1$ . Если ион  $Ce^{3+}$  замещает ион  $Al^{3+}$  в регулярном узле решетки  $Al_2O_3$ , то кристаллическое поле, действующее на ион  $Ce^{3+}$ , имеет тригональную симметрию  $C_3$ . Оно создается тригонально искаженным октаэдром из ионов кислорода,

окружающих  $Al^{3+}$ . Одна тройка этих ионов кислорода находится на расстояниях 1,969 Å, а другая — на расстояниях 1,856 Å от иона  $Al^{3+}$ . Можно предположить, что при внедрении иона  $Ce^{3+}$  симметрия узла не изменяется. Однако благодаря значительно большему размеру иона  $Ce^{3+}$  по сравнению с размерами иона  $Al^{3+}$ , он будет, по-видимому, стремиться занять более симметричное положение в октаэдре из ионов  $O^{2-}$ .

Для характеристики расщеплений, вызываемых тригональным кристаллическим полем, вводится три параметра кристаллического поля [5]. Под влиянием кубической составляющей кристаллического поля исходный терм  ${}^2D$  расщепляется на нижний, трехкратно вырожденный уровень  ${}^2T_{2g}$ , и верхний, двукратно вырожденный уровень  ${}^2E_g$ . Это расщепление характеризуется параметром  $\Delta$ , определяемым через матричные элементы кубической части кристаллического потенциала

$$\langle t_{2g}/V_{куб}/t_{2g} \rangle = -\frac{2}{5} \Delta; \quad \langle e_g/V_{куб}/e_g \rangle = \frac{3}{5} \Delta.$$

Тригональная составляющая кристаллического поля расщепляет триплет  ${}^2T_{2g}$  на синглетный уровень  ${}^2A_1$  и дублетный  ${}^2E_{\pm}$ . Вырождение дублетного уровня  ${}^2E_g$  не снимается тригональным полем. Волновая функция этого состояния преобразуется по представлению  $e_{\pm}$  группы  $C_3$ . Влияние тригонального поля характеризуется параметрами  $v$  и  $v'$ , связанными с матричными элементами тригонального поля соотношениями

$$\langle e_{\pm}(t_{2g})/V_{триг}/e_{\pm}(t_{2g}) \rangle = -\frac{1}{3} v,$$

$$\langle a_1(t_{2g})/V_{триг}/a_1(t_{2g}) \rangle = \frac{2}{3} v,$$

$$\langle e_{\pm}(t_{2g})/V_{триг}/e_{\pm}(e_g) \rangle = v'.$$

Параметр  $v$  определяет величину расщепления уровня  ${}^2T_{2g}$ , а  $v'$  — величину отталкивания уровней одинаковой симметрии  ${}^2E_{\pm}(t_{2g})$  и  ${}^2E_{\pm}(e_g)$ . Если предположить, что ион  $Ce^{3+}$  при внедрении в  $Al_2O_3$  занимает более симметричное положение в октаэдре из ионов  $O^{2-}$  по сравнению с положением замещаемого иона  $Al^{3+}$ , то в соответствии с работой [6], параметр  $v$  будет отрицательным, а уровень  ${}^2A_1$ , следовательно, нижним.

Дальнейшее снятие вырождения  $5d^1$ -состояния  $Ce^{3+}$  обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и эффектом Яна-Теллера. Под влиянием спин-орбитального взаимодействия уровень  ${}^2E_{\pm}(t_{2g})$  расщепляется на две компоненты. В результате эффекта Яна-Теллера искажается адиабатический потенциал электронно-вырожденных  ${}^2E_{\pm}(t_{2g})$  и  ${}^2E_{\pm}(e_g)$ -термов, что приводит к расщеплению полосы, соответствующей переходу на уровень  ${}^2E_{\pm}(e_g)$ , и уменьшению параметра тригонального поля  $v$  и константы спин-орбитального взаимодействия  $\zeta_{5d}$  для уровня  ${}^2T_{2g}$ . В результате всех описанных взаимодействий возбужденный  ${}^2D$ -уровень  $Ce^{3+}$  расщепляется на пять компонент, которые проявляются в спектре возбуждения ультрафиолетового свечения  $Al_2O_3-Ce$  в виде пяти полос. Следует отметить, что в рассматриваемом случае все возмущения, которые следует учесть, вызывают расщепления одинакового порядка величины. Поэтому расщепление конфигурации  $5d^1$  иона  $Ce^{3+}$  необходимо рассматривать при одновременном действии кристаллического поля, спин-орбитального и электронно-колебательного взаимодействий. В результате отдельные компоненты расщепления оказываются сильно связанными через недиагональные элементы матрицы воз-

мушения, что затрудняет получение значений параметров расщепления  $\Delta$ ,  $\nu$ ,  $\nu'$  и  $\zeta_{5d}$ . На рис. 4 показана качественная схема уровней конфигурации  $5d^1$  иона  $Ce^{3+}$  в  $Al_2O_3$ , построенная на основе полученных экспериментальных данных. Из этой диаграммы можно грубо оценить параметр  $\Delta$  и центр тяжести  $5d^1$ -состояния. Они получаются равными соответственно  $\Delta \approx 0,64 \text{ эв}$  ( $\sim 5150 \text{ см}^{-1}$ ) и  $5,1 \text{ эв}$  ( $\sim 41000 \text{ см}^{-1}$ ). Значение величины  $\Delta$  приблизительно совпадает со значением  $\Delta$  для  $Ce^{3+}$ , внедренного в другие кислородсодержащие матрицы с ромбоэдриче-

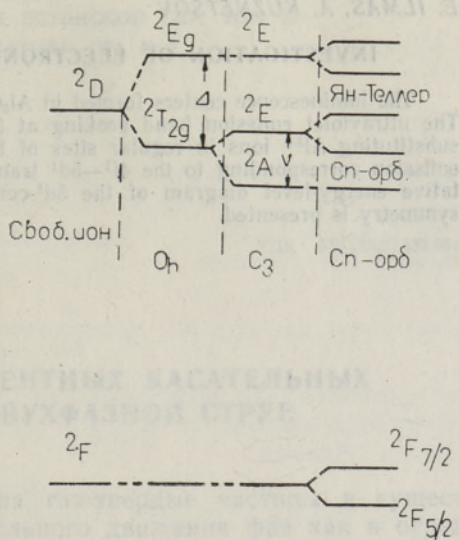


Рис. 4. Качественная картина расщепления нижайших электронных состояний иона  $Ce^{3+}$  в  $Al_2O_3$ .

ской решеткой, как, например, в  $ScBO_3$ , где  $\Delta \approx 8000 \text{ см}^{-1}$  [1]. Центр тяжести  $5d^1$  состояния  $Ce^{3+}$  в  $MeF_2$  располагается около  $6 \text{ эв}$  ( $48000 \text{ см}^{-1}$ ) [4]. В кислородсодержащих решетках он обычно понижается за счет возрастания доли ковалентной связи между ионом  $Ce^{3+}$  и лигандами кислорода (аналог нефелоксетического эффекта [1,7]).

Авторы выражают благодарность И. Мерилоо за приготовление и прокалку люминофора  $Al_2O_3$ -Ce, В. Плеханову и Н. Роозе за помощь при проведении низкотемпературных измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blasse G., Bril A., J. Chem. Phys., **47**, 5139 (1967).
2. Сидорова Е. А., Вольнец Ф. К., Снепуро Н. А., ЖПС, **18**, 829 (1973).
3. Kim Y. S., Acta Cryst., **B24**, 295 (1968).
4. Loh E., Phys. Rev., **154**, 270 (1967).
5. Perumareddi J. R., Phys. Stat. Sol. (b), **55**, K97 (1973).
6. McClure D. S., J. Chem. Phys., **36**, 2757 (1962).
7. Jørgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press Inc., Oxford—London—New York—Paris, 1964.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
26/XI 1973

E. ILMAS, A. KUZNETSOV

#### ELEKTROONSED ÜLEMINEKUD $Ce^{3+}$ -TSENTRITES $Al_2O_3$ -KRISTALLIDES

Artiklis vaadeldakse kiirgusentreid, mis moodustuvad  $Al_2O_3$  aktiveerimisel tseeriumiga. Oletatakse, et luminofoori  $Al_2O_3$ -Ce ultravioletse kiirguse riba (intensiivsuse maksimum 360 nm juures) on seotud  $Al_2O_3$  kristallivõre regulaarsetes sõlmedes asuvate  $Ce^{3+}$ -ioonide luminestsentsiga. Töös on uuritud selle kiirguse neid ergastusribasid, mis on tingitud  $4f^1$ - $5d^1$  üleminekutest  $Ce^{3+}$ -ioonides. Saadud andmete põhjal esitatakse konfiguratsiooni  $5d^1$  nivoode kvalitatiivne skeem  $C_3$ -sümmeetriaga kristallväljas.

E. ILMAS, A. KUZNETSOV

INVESTIGATION OF ELECTRONIC TRANSITIONS of  $Ce^{3+}$  IN  $Al_2O_3$ 

The luminescence centers formed in  $Al_2O_3$  upon activation by cerium are investigated. The ultraviolet emission band peaking at 360 nm is assigned as emission of  $Ce^{3+}$  ions substituting  $Al^{3+}$  ions in regular sites of the  $Al_2O_3$  lattice. The excitation bands of this emission corresponding to the  $4f^1-5d^1$  transitions of  $Ce^{3+}$  are investigated, and a qualitative energy-level diagram of the  $5d^1$ -configuration of  $Ce^{3+}$  in a crystal field of  $C_3$  symmetry is presented.