

СПЕКТР И СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ,
 ФОРМИРУЮЩИХ ВИБРОННОЕ КРЫЛО $4f^k-15d \rightarrow 4f^k$
 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{MeF}_2\text{-PZ}^{2+}$

II. $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$

В. А. Бонч-Бруевич, И. В. Игнатьев и В. В. Овсянкин

Методом временной селекции выделен спектр межконфигурационного свечения (МКС) кристалла $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$. Спектр МКС $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ при $T=2$ К подобен спектру аналогичного свечения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ в том смысле, что хорошо описывается в рамках кондоновского варианта адиабатической теории, учитывающей линейное и квадратичное электронно-колебательное взаимодействие. Показано, что функция спектрального распределения смещений нормальных координат при фотопереходе определяется спектром полносимметричных смещений ближайшего окружения иона Sm^{2+} .

В этой статье мы приведем результаты анализа спектра колебаний, формирующих вибронное крыло межконфигурационного $\Gamma_{1u} (4f^5 5d) \rightarrow \Gamma_{4g} ({}^7F_1, 4f^6)$ свечения кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$.

Методика эксперимента

Спектральные и кинетические характеристики люминесценции кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$, определяемые энергетической структурой нижайших возбужденных состояний двухвалентного самария, радикально отличаются от таковых для $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$. В $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ нижайшим излучательным состоянием является состояние Γ_{1u} конфигурации $4f^5 5d$ и свечение кристаллов определяется разрешенными по четности в электродипольном приближении переходами $\Gamma_{1u} \rightarrow \Gamma_{4g} ({}^7F_1, 4f^6)$ [1]. В $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ нижайшим излучательным состоянием является состояние $\Gamma_{1g} ({}^5D_0)$ конфигурации $4f^6$. В результате при низких температурах межконфигурационное свечение (МКС) из приподнятого на 436 см^{-1} относительно уровня 5D_0 состояния Γ_{1u} конфигурации $4f^5 5d$ (это состояние аналогично излучательному состоянию кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$) сильно потушено и при стационарных условиях возбуждения практически полностью маскируется интенсивным внутриконтфигурационным свечением, соответствующим переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-6}$. Для выделения МКС мы применили методику временной селекции свечения, воспользовавшись различием времен жизни состояний $\Gamma_{1u}, 4f^5 5d$ ($\tau=2 \cdot 10^{-9}$ с) и $\Gamma_{1g}, {}^5D_0$ ($\tau=1.4 \cdot 10^{-2}$ с). Суть этой методики заключается в следующем.

Рассмотрим упрощенную, но весьма полно отражающую кинетические процессы в кристалле $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$, трехуровневую схему [2] с параметрами, смысл которых ясен из рис. 1, а их значения приведены в подписи под рисунком. Уравнения для населенностей состояний, участвующих в свече-

нии кристалла, имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\Lambda + n_2 W_{21} + n_3 W_{31}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_3 W_{32} - n_2 W_{21}, \\ \frac{dn_3}{dt} &= \Lambda - n_3 (W_{31} + W_{32}), \\ n_1 + n_2 + n_3 &= N. \end{aligned} \right\} (1)$$

Мы пренебрегли процессами вынужденного излучения, считая что $n_2, n_3 \ll N$.
При стационарном возбуждении ($\Lambda = \text{const}$) отношение интенсивностей

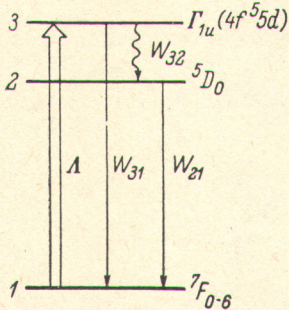


Рис. 1. Упрощенная схема уровней иона Sm^{2+} в кристалле SrF_2 .

$$W_{31} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, W_{32} = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}, \\ W_{21} = 72 \text{ с}^{-1} [2].$$

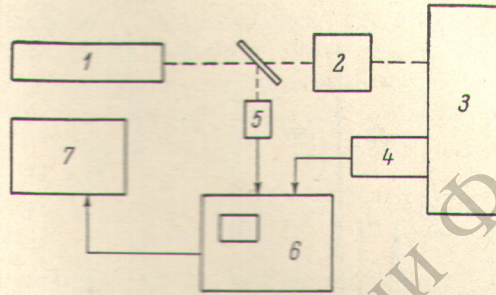


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки.

1 — азотный лазер ЛГИ-21, 2 — гелиевый криостат «УТРЕКС» с образцом, 3 — фотодиод ФЭУ-24, 4 — ФЭУ-79, 5 — сигнализаторный фотоземлет Ф-22, 6 — стробоскопический осциллограф СТ-8, 7 — самоинтегрирующий флюориметр РСФ-4.

межконфигурационного ($J_{31} = n_3 W_{31}$) и внутривыборочного ($J_{21} = n_2 W_{21}$) свечений определяется соотношением

$$\frac{J_{31}}{J_{21}} = \frac{W_{21}}{W_{32}} (2)$$

и составляет $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$, что при условии перекрытия спектров обеих компонент свечения приводит к невозможности достоверного выделения спектра МКС.

Изменим условия возбуждения на импульсные, считая их для простоты δ -образными [$\Lambda(t) = A\delta(t)$]. Тогда для зависимостей интенсивностей обеих компонент свечения от времени получаем

$$J_{31}(t) = W_{31} A e^{-t(W_{31} + W_{32})}, (3)$$

$$J_{21}(t) = W_{21} A \frac{W_{32}}{W_{32} + W_{31} - W_{21}} (e^{-tW_{21}} - e^{-t(W_{21} + W_{31})}). (3')$$

Из (3) и (3') видно, что если регистрировать свечение в интервале времени от 0 до t_ϕ и устремить t_ϕ к нулю, то отношение J_{31}/J_{21} неограниченно возрастает.

Реальные условия эксперимента (блок-схема установки приведена на рис. 2) отличаются от рассмотренных длительностью возбуждающего импульса (мы использовали в качестве источника возбуждения лазер на молекулярном азоте ЛГИ-21, $\lambda_{\text{ген.}} = 337$ нм, длительность импульса генерации $\tau_{\text{и}} = 10$ нс, пиковая мощность излучения 1 кВт) и инерционностью фотоприемника, ограничивающей минимальный интервал времени регистрации временем установления переходной характеристики (мы использовали ФЭУ-79 с $t_\phi = 20$ нс). В этих условиях фотоэлектрический отклик на компоненты свечения достигает максимума приблизительно

в один и тот же момент времени $t = \tau_n$ и соотношение интенсивностей фотоэлектрических сигналов в этот момент времени определяется формулой

$$\left. \frac{I_{\Phi}^{31}}{I_{\Phi}^{21}} \right|_{t=\tau_n} \approx \frac{W_{31} \left(1 - e^{-\frac{W_{21}}{\nu}} \right)}{W_{32} W_{21} (\tau_n + t_{\Phi})} = 7 \cdot 10^3. \quad (4)$$

Здесь $\nu = 60 \text{ с}^{-1}$ — частота посылок импульса возбуждения. Соотношение (4) вполне обеспечивает уверенное выделение компоненты МКС и может быть использовано для оценки погрешности экспериментальной процедуры

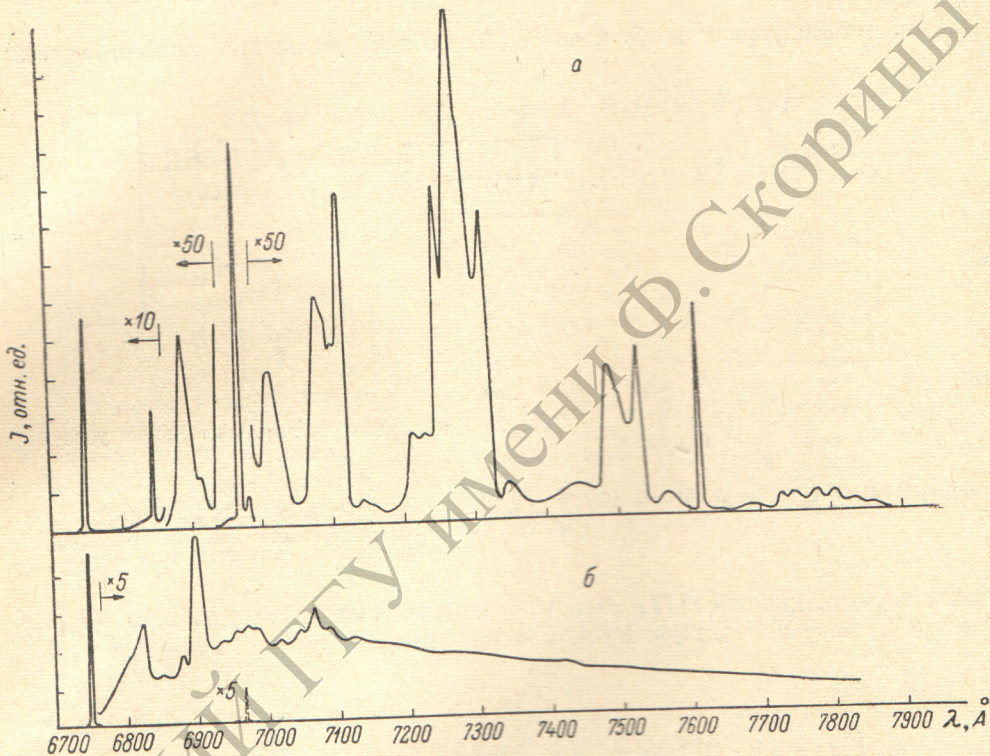


Рис. 3.

а — спектр люминесценции $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ при стационарном возбуждении; б — спектр люминесценции того же образца при импульсном возбуждении и регистрации на фронте импульса (сплошная линия) и через 1 мкс после возбуждающего импульса (штриховая линия). Масштаб по оси ординат произволен.

в области максимумов спектральной яркости внутриконфигурационного свечения.

В качестве селектора, позволяющего детектировать интенсивность сигнала в заданный момент времени, использовался стробоскопический осциллограф С7-8, запускаемый электрическим импульсом фотоэлемента Ф-22, на который отводилась часть излучения лазера ЛГИ-21. В остальном методика эксперимента была аналогична описанной в [3] — части I настоящей статьи.¹

На рис. 3 показана функция формы электронно-колебательной (ЭК) полосы МКС кристалла $\text{SrF}_2\text{-}0.05 \text{ ат. \% Sm}^{2+}$, построенная из экспериментального спектра, зарегистрированного при температуре 2 К по описанной выше методике. Там же приведены спектр внутриконфигурационного (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-6}$) свечения, зарегистрированный при стационарном возбуждении, и спектр свечения кристалла, полученный по методике временной селекции, но со сдвигом момента регистрации относительно момента

¹ Ссылаясь далее на рисунки и формулы работы [3], мы сохраняем их нумерацию, согласно [3], но отмечаем индексом I.

возбуждения на 1 мкс. Приведенные результаты позволяют объективно оценить эффективность примененной методики выделения спектра МКС.

Как видно из рис. 3, спектр МКС кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ весьма похож на спектр аналогичного свечения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ (сравни с рис. 1, I) и состоит из чисто электронной линии, в которой сосредоточено около 9% интенсивности всего свечения, и протяженного вибронного крыла с характерной структурой в однофононной области спектра (предельная частота колебаний кристалла SrF_2 $\omega_{\text{пред.}} \approx 380 \text{ см}^{-1}$) [4].

Анализ спектра колебаний, ответственных за формирование вибронного крыла МКС

При анализе спектра колебаний, формирующих вибронное крыло МКС, будем, как и в [3], предполагать, что функция формы вибронного крыла $\tilde{P}(\omega)$ может быть описана в рамках кондоновского варианта адиабатического приближения и тем самым может быть представлена в виде ряда

$$\tilde{P}(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi_n(\omega)}{n!}, \quad \text{где } \Phi_n(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{n-1}(\omega - \tau) \Phi(\tau) d\tau. \quad (5)$$

Результаты выделения производящей функции вибронного крыла $\Phi(\omega)$, выполненного в соответствии с процедурой (5-6, I), показаны на рис. 4, а. Видно, что как и для кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$, функция $\Phi(\omega)$ существенно не равна нулю на интервале $0 \div 2 \omega_{\text{пред.}}$, что говорит о значительной роли квадратичного электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) в формировании вибронного крыла МКС кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$. Результаты разделения парциальных вкладов линейного и квадратичного ЭКВ в спектр $\Phi(\omega)$, проведенного в соответствии с процедурой (18, I), показаны на рис. 4, а. Соответствующие значения показателей степени фактора Дебая—Валлера оказались равными: $M = \int \Phi(\omega) d\omega = 2.44$, $M_1 = \int \Phi_1(\omega) d\omega = 1.28$ и $M_2 = \int \Phi_2(\omega) d\omega = 1.16$. Сравнивая эти значения со значениями соответствующих величин для $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ ($M=1.54$, $M_1=1.01$ и $M_2=0.53$), видим, что переход от $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ к $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ сопровождается незначительным увеличением линейного (в 1.24 раза) и сильным увеличением (~ 2.1 раза) квадратичного ЭКВ. Возможные причины изменения ЭКВ мы обсудим в следующей статье, а сейчас займемся анализом спектра функции $\Phi_1(\omega)$, характеризующей спектральное распределение смещений нормальных координат при фотопереходе $\Gamma_{1u} \rightarrow \Gamma_{4g}$.

Если исходить из априорных соображений, подробно изложенных в [3] и базирующихся на природе комбинирующих в переходе электронных состояний, то естественно предположить, что спектр $\Phi_1(\omega)$ определяется спектром функции $1/\omega^2 \text{Im} \bar{G}^{11}(\Gamma_{1g}, \omega)$, где $\text{Im} \bar{G}^{11}(\Gamma_{1g}, \omega)$ — мнимая часть функции Грина полносимметричных смещений ионов комплекса $\text{Sm}^{2+}-8\text{F}^-$ в решетке SrF_2 , отличающаяся от аналогичной функции идеального кристалла $\text{Im} G^{11}(\Gamma_{1g}, \omega)$ в меру изменения силовых постоянных при замене иона Sr^{2+} ионом Sm^{2+} .

В нашем распоряжении не было функции $\text{Im} G^{11}(\Gamma_{1g}, \omega)$ кристалла SrF_2 . Однако если возмущение динамики кристалла примесью невелико, то из простых геометрических соображений ясно, что максимумы этой функции, отражающей спектральное распределение квадрата амплитуды полносимметричных колебаний ионов F^- кластера $\text{Me}^{2+}-8\text{F}^-$, должны совпадать с максимумами плотностей колебаний, генетически связанных с чисто продольными фононами, распространяющимися вдоль высокосимметричных направлений, так как их векторы поляризации имеют мак-

симальные проекции на полносимметричную координату комплекса $\text{Me}^{2+}-8\text{F}^-$ [5]. Сравнивая частоты максимумов $\Phi_1(\omega)$ с видом дисперсионных кривых и спектром фоновой плотности состояний кристалла SrF_2 (рис. 4, б), полученными из данных по нейтронному рассеянию [4], видим, что действительно, все характерные максимумы $\Phi_1(\omega)$ (180, 300 и 350 см^{-1}) соответствуют максимумам плотностей «квазипродольных» (LA , LO^a , LO^b) колебаний идеальной матрицы. С другой стороны, колебания, гене-

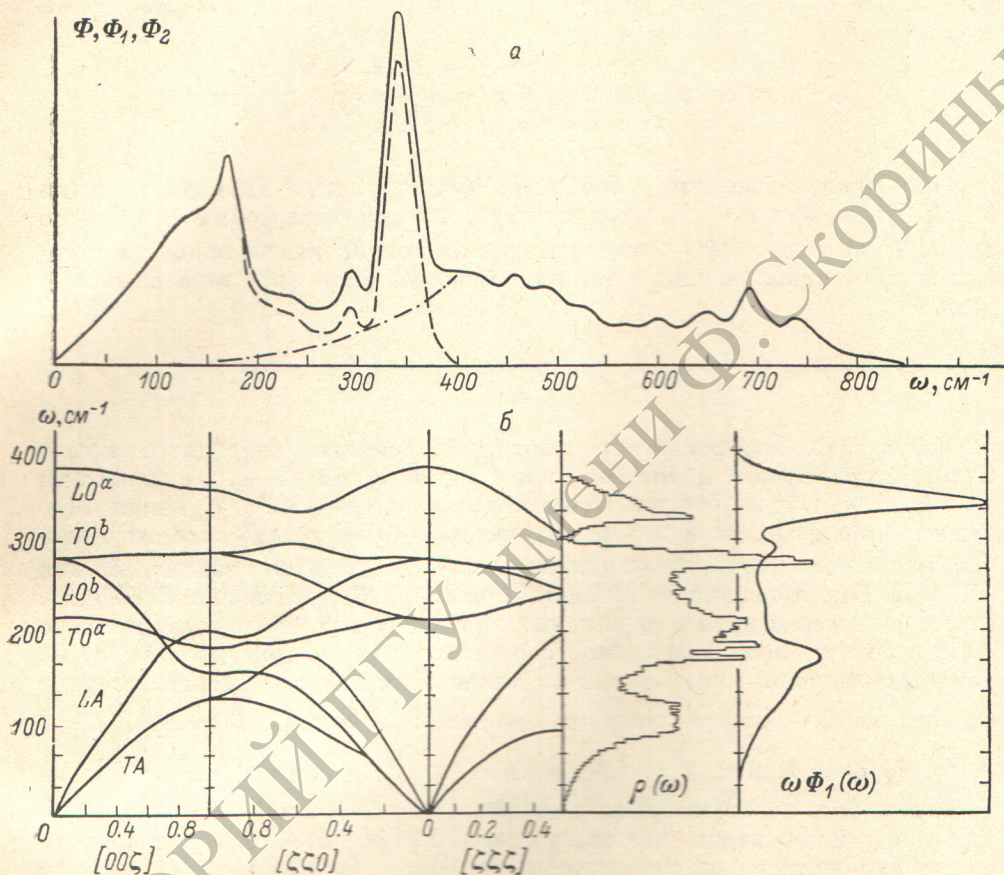


Рис. 4.

а — спектр производящей функции вибронного крыла $\Phi(\omega)$ (сплошная линия) и функций $\Phi_1(\omega)$ (штриховая) и $\Phi_2(\omega)$ (штрих-пунктирная); б — фоновые дисперсионные кривые, плотность фоновых состояний $\rho(\omega)$ (гистограмма) для SrF_2 [4] и ρ_{Γ_g} для $\text{SrF}_2-\text{Sm}^{2+}$ [$\rho_{\Gamma_g}(\omega) = \omega\Phi_1(\omega)$]. Масштаб по оси ординат произволен.

тически связанные с чистопоперечными фононами, должны быть мало активны в создании полносимметричной деформации и это хорошо согласуется с отсутствием в спектре $\Phi_1(\omega)$ легко дискриминируемого максимума при $100 \div 120 \text{ см}^{-1}$, соответствующего максимуму плотности «квазипоперечных» акустических колебаний.

Таким образом, можно утверждать, что спектр функции $\Phi_1(\omega)$ определяется спектром полносимметричных колебаний комплекса $\text{Sm}^{2+}-8\text{F}^-$, близким по своему виду к спектру аналогичных колебаний комплекса $\text{Sr}^{2+}-8\text{F}^-$.

Суммируя результаты проведенного исследования, можно заключить, что форма вибронного крыла низкотемпературной $4f^{5d} \rightarrow 4f^6$ -люминесценции кристалла $\text{SrF}_2-\text{Sm}^{2+}$ в целом подобна таковой кристалла $\text{CaF}_2-\text{Sm}^{2+}$ в том смысле, что хорошо описывается в рамках кондоновского варианта адиабатической теории ЭК переходов, учитывающей как линейное,

так и квадратичное ЭКВ, вклад квадратичного ЭКВ сравним со вкладом линейного ЭКВ и координатный сдвиг минимумов адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний определяется взаимодействием возбужденного состояния с полносимметричными колебаниями. В то же время переход от $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ к $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ сопровождается значительным увеличением ЭКВ, причины которого мы рассмотрим в следующей статье, привлекая данные пьезоспектроскопического эксперимента.

Литература

- [1] П. П. Феофилов, А. А. Каплянский. Опт. и спектр., 12, 493, 1962.
- [2] В. Н. Бакланова, В. А. Бонч-Бруевич, В. В. Овсянкин. Опт. и спектр., 40, 708, 1976.
- [3] В. А. Бонч-Бруевич, И. В. Игнатьев, В. В. Овсянкин. Опт. и спектр., 44, 510, 1978.
- [4] M. M. Elcombe. J. Phys., C5, 2702, 1972.
- [5] R. Loudon. Proc. Phys. Soc., London, 84, 379, 1964.

Поступило в Редакцию 25 июля 1977 г.
