

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУЛЬТИПОЛЬНОСТЕЙ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В СПЕКТРАХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+} , МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В. П. Лебедев и А. К. Пржевуский

Исследовались свойства люминесценции стекол, активированных ионами Eu^{3+} , при возбуждении линейно поляризованным светом для определения мультипольностей оптических переходов. Измерялись угловые зависимости интенсивности люминесценции $I(\eta)$ и степени поляризации $P(\eta)$. При исследовании свойств переходов, степень поляризации которых составляла 1—2%, использовалась модуляционная методика. Эта методика позволяла по отдельности регистрировать спектры люминесценции, связанные с электрическим и магнитным моментами перехода. Эксперимент показал, что переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_2$ являются электрическими дипольными, а переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ имеет смешанную мультипольность (магнитную и электрическую).

В спектрах кристаллов, активированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) или уранила, наблюдаются полосы, соответствующие переходам электрической (e), магнитной (m), а также смешанной (em) мультипольностей [1-3]. Представляет интерес получить аналогичные данные для активированных ионами РЗЭ стекол.¹ Степень перемешивания атомных состояний под действием нечетной части поля матрицы, которая для ионов РЗЭ определяет мультипольности переходов, в случае стекол трудно оценить заранее. В стекле ионы РЗЭ в большей степени, чем в кристалле, формируют ближайшее окружение в соответствии с требованиями своей электронной структуры. С другой стороны, оптические центры в стекле всегда низкосимметричны.

В случае стекол круг методов, обычно используемых для определения мультипольностей в кристаллах, сужается. Методы, основанные на расщеплении спектральных полос под влиянием внешних воздействий, трудно использовать ввиду большого неоднородного уширения полос. Наиболее перспективным представляется определение мультипольности по свойствам поляризованной люминесценции, которая наблюдается при возбуждении линейно поляризованным светом [5, 6].

В настоящей работе определялись мультипольности переходов в спектрах стекол, активированных ионами Eu^{3+} . Использовалась схема, при которой направление наблюдения люминесценции ($\parallel X$) составляло прямой угол с направлением возбуждающего света ($\parallel Y$). Измерялась зависимость степени поляризации люминесценции $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ и суммарной интенсивности $I = I_{\perp} + I_{\parallel}$ от угла η между электрическим вектором возбуждающего света и осью z . Экспериментальная установка позволяла производить двойную спектральную селекцию — возбуждающего света (монохроматором МДР-2) и света люминесценции (спектрометром СДЛ-1). Для компенсации поляризующего действия монохроматора применялась пластинка из исландского шпата.

¹ В спектрах стекол с уранилом методом поляризованной люминесценции были идентифицированы электрические дипольные переходы [4].

Свойства зависимостей $P(\eta)$, $I(\eta)$ (поляризационных диаграмм) могут быть рассчитаны с помощью осцилляторной модели [1, 7, 8]. Эксперимент говорит о том, что у ионов РЗЭ с четным числом $4f$ -электронов в стекле вырождение энергетических уровней снимается полностью. Например, у иона Eu^{3+} , спектры которого исследовались в работе, уровень 7F_1 расщеплен на три, а уровень 7F_2 на пять штарковских уровней. Поэтому зависимость поглощения или испускания света от ориентации в пространстве такого оптического центра может быть моделирована линейным осциллятором (π) для каждого перехода между парой отдельных штарковских уровней. Так как общего направления квантования у низкосимметричного центра нет, осцилляторы, соответствующие различным переходам, могут быть направлены по отношению друг к другу под произвольными углами.

Поляризационные диаграммы зависят от типа как поглощающего, так и излучающего осцилляторов, а также от угла между этими осцилляторами. Однако перечисленные ниже особенности диаграмм связаны только с мультипольностью излучающих осцилляторов и позволяют эту мультипольность определить [1, 7, 8].

Для электрических излучающих осцилляторов величины $P(\eta)$ и $I(\eta)$ изменяются синфазно, одновременно проходя через экстремальные значения. В случае магнитных осцилляторов эти величины изменяются в противофазе.

Для электрических излучающих осцилляторов только величина I_{\perp} зависит от угла, а $I_{\parallel} = \text{const}$. Для магнитных осцилляторов имеет место обратная картина.

Наблюдавшиеся для стекол с РЗЭ значения P при нерезонансном возбуждении, как правило, составляют менее 0.1 [6]. Поэтому для повышения чувствительности измерения $I(\eta)$ наряду с обычным способом использовалась модуляционная методика. Поляроид, через который осуществлялось возбуждение, вращался с частотой ω . Это приводило к появлению сигнала на частоте 2ω . Сигнал детектировался синхронным детектором так, что разность фаз равнялась нулю при $\eta=0$. Тогда продетектированный сигнал δI получался пропорциональным величине $P(\eta=0)$ для излучающих электрических осцилляторов и пропорциональным $-P(\eta=0)$ для магнитных осцилляторов.

Модуляционная методика позволяла отдельно получать спектры δI , соответствующие электрическим и магнитным переходам. Для этого между образцом и спектральным прибором, регистрирующим люминесценцию (спектрометром СДЛ-1), поляроид располагался так, чтобы можно было раздельно регистрировать спектры δI_{\parallel} и δI_{\perp} . Тогда при вращении возбуждающего поляроида продетектированный сигнал δI_{\parallel} имел место только для электрических переходов, а сигнал δI_{\perp} — только для магнитных.

Исследовались образцы европиевых стекол трех составов $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. Полученные результаты для всех стекол оказались сходными.

Основная часть измерений проводилась при температуре образцов 300 К. Измерения показали, что для полосы люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при возбуждении в любую из полос поглощения (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, 5I_7) величины $P(\eta)$ и $I(\eta)$ меняются в зависимости от угла η синфазно (рис. 1). Амплитуда изменения интенсивности увеличивается примерно в два раза, когда свет люминесценции регистрируется только в поляризации с электрическим вектором, параллельным оси z .

При регистрации по модуляционной методике было обнаружено, что в спектральной области переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_2$ наблюдается только δI_{\parallel} спектр, а в спектральной области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ как спектр δI_{\parallel} , так и спектр δI_{\perp} (рис. 2).

Из перечисленных результатов, в частности, следует, что полосы люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_2$ соответствуют электрическим переходам, а в интенсивность полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ значительный вклад вносят магнит-

ные переходы. Эти выводы представляются естественными. Действительно, магнитно-дипольная природа перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ следует из правил отбора для свободного атома и была экспериментально установлена в ряде кристаллов, активированных европием [1, 9]. Переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_2$ наблюдаются только в конденсированных системах и характеризуют степень подмешивания к четным состояниям конфигурации $4f^6$ нечетных состояний других конфигураций [9].

Несколько неожиданным является обнаружение электрических переходов в спектральной области полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Были проанализированы различные альтернативные варианты их интерпретации. В частности, эти переходы рассматривались как электронно-колебательные повторения полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ или полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

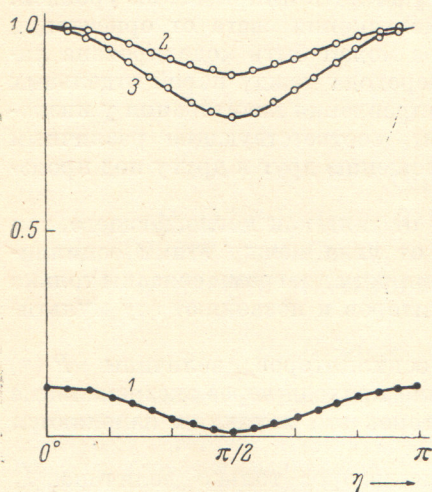


Рис. 1. Поляризационные диаграммы. 1 — I ; 2 — $I_{\parallel} + I_{\perp}$; 3 — I_{\parallel} . Возбуждение велось в спектральном интервале 4620—4660 Å (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$). Люминесценция регистрировалась в интервале 6100—6120 Å (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Для проверки первой возможности исследовались вибронные повторения перехода ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ в спектре поглощения с коротковолновой стороны от $0 \rightarrow 0$ -полосы. Для этого, так же как в работах [10, 11], использовалась методика, основанная на регистрации спектра возбуждения лю-

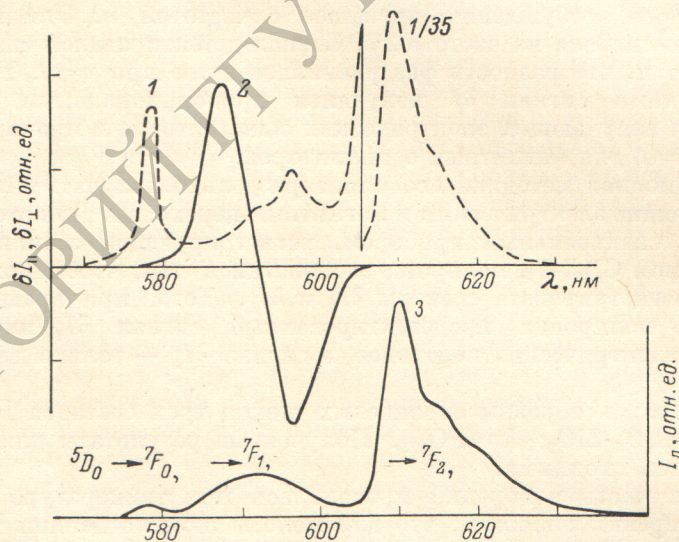


Рис. 2. Поляризационные спектры δI иона Eu^{3+} в $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ стекле.

1 — δI_{\parallel} (электрические переходы), 2 — δI_{\perp} (магнитные переходы), 3 — I_{\parallel} обычный спектр люминесценции. Возбуждение велось в спектральном интервале 4630—4650 Å (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$).

минесценции. Полученные спектры имели вид, аналогичный приведенным в работе [10]. Отношение интенсивности электронно-колебательных повторений к интенсивности чисто электронного перехода $\leq 1/70$ очень сильно отличалось от соотношений, наблюдаемых в спектре δI_{\parallel} . Таким образом, структура спектра δI_{\parallel} в области переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ не может быть интерпретирована как электронно-колебательные повторения полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Не удалось ее объяснить и как антистоксову часть вибронного спектра полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. В этом случае интенсивность обсуждаемой структуры должна была бы сильно уменьшаться при охлаждении образцов до $T=77$ К.

Так как структура спектра δI_{\parallel} в области полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ не может быть приписана вибронным повторениям переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_2$, был сделан вывод, что эта структура связана с собственно переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, которые, таким образом, обладают смешанной мультипольностью — электрической и магнитной. В пользу последней интерпретации говорит спектральное положение максимумов в спектре δI_{\parallel} , которые можно сопоставить с максимумами полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в спектрах I и δI_{\perp} .

Отметим, что электрические переходы вносят разный вклад в каждую из трех шарковских компонент полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Больше всего этот вклад у компоненты, наиболее близко расположенной к полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Такая картина может быть объяснена, если допустить, что электрические переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ возникают в результате «перекачки» интенсивности из полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ вследствие перемешивания состояний 7F_1 и 7F_2 под действием четной части поля лигандов. Это перемешивание должно сопровождаться также появлением слабой магнитной составляющей у полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Однако нам не удалось выделить соответствующий сигнал в спектре δI_{\perp} на фоне шумов, возникающих из-за электрической составляющей, которая превышает магнитную по крайней мере на два порядка.

В заключение авторы выражают благодарность М. Н. Толстому за полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Литература

- [1] П. П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. ГИФМЛ, М., 1959.
- [2] П. П. Феофилов, А. А. Каплянский. Усп. физ. наук, 76, 201, 1962.
- [3] А. А. Каплянский, Н. А. Москвин. Опт. и спектр., 14, 676, 1963.
- [4] А. Н. Севченко. ДАН СССР, 42, 349, 1944.
- [5] T. Kushida, E. Takushi, Y. Oka. J. Luminescence, 12/13, 723, 1976.
- [6] В. П. Лебедев, А. К. Пржевуский. ФТТ, 19, 1373, 1977.
- [7] L. Szalay, J. Ketskemeti. Acta phys. Acad. Sci. Hung., 5, 305, 1955.
- [8] А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович. ДАН СССР, 117, 798, 1957.
- [9] М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. «Наука», М., 1974.
- [10] В. К. Захаров, И. В. Ковалева, В. П. Колобков, Л. Н. Николаев. Опт. и спектр., 42, 926, 1977.
- [11] И. В. Игнатьев, В. В. Овсянкин. Опт. и спектр., 41, 1033, 1976.

Поступило в Редакцию 3 октября 1979 г.