

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Ce^{3+} В NaF ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. II

В. Ф. Писаренко, Г. Д. Потапенко и В. В. Попов

Предпринята попытка интерпретировать спектр поглощения и люминесценции Ce^{3+} в NaF с точки зрения взаимодействия локальных и кристаллических колебаний с состояниями, возникающими из расщепления $^2F_{5/2}$ мультиплета и $5d^1$ -конфигурации тетрагональным кристаллическим полем. Считается, что с разными электронными состояниями связаны локальные осцилляторы разной частоты.

В предыдущей статье [1] было показано, что люминесценция в $\text{NaF} + \text{Ce}^{3+}$ возникает вследствие переходов между наинизшими уровнями Ce^{3+} $5d$ -конфигурации и уровнями, возникающими из штатовских компонентов термов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ при взаимодействии с локальными и кристаллическими колебаниями.

В настоящей работе приводятся дополнительные данные о спектрах возбуждения люминесценции Ce^{3+} в NaF , делается попытка идентифицировать спектры, оценить параметры кристаллического поля, в котором находится ион Ce^{3+} , и частоты локальных колебаний центра, в состав которого входит этот ион.

Эксперимент

Кристаллы, подвергавшиеся исследованию, описаны в [1]. Спектры возбуждения их люминесценции исследовались на установке, в которой свет от ДКсШ-1000 (60 А, 18 В) через монохроматор от СФ-4 попадал на исследуемый образец, люминесценция которого регистрировалась с помощью ДФС-12. Калибровка интенсивности возбуждающего света производилась либо с помощью стандартных люмогенов, либо по тепловому действию.

Результаты экспериментов

На рис. 1 представлен спектр возбуждения люминесценции в полосе, относящейся к переходам на уровни расщепленного терма $^2F_{5/2}$, полученный при температуре жидкого азота. Из рис. 1 видно, что на длинноволновом крыле мощной полосы с максимумом $\lambda = 309$ нм [1] имеются слабые максимумы у 390 и 355 нм.

Рис. 2 представляет часть спектра люминесценции Ce^{3+} в NaF при 4.2 К. Здесь видны бесфононные линии ($\alpha \rightarrow 10, 20, 30$), вибронные повторения двух из них ($\alpha \rightarrow 11, 21$) и фононные крылья. Полная полоса люминесценции [1] представляет собой результат наложения трех (при 4.2 К) последовательностей (при $T > 40$ К — шести) линий и соответствующих им фононных крыльев. Из приведенного на рис. 2 спектра видно, что эти последовательности можно разделить. В самом деле длинноволновое фононное крыло линии $\alpha \rightarrow 10$ мало перекрывается с соседней группой (причем форма фононного крыла повторяет спектр плотности фононов NaF при этой температуре), следовательно, можно получить соотношение между интенсивностями линии и ее крыла. Зна-

ние этого соотношения позволяет разделить интенсивности переходов $\alpha \rightarrow 20$ и $\alpha \rightarrow 11$, так как параметры локального осциллятора одинаковы для обоих электронных уровней [2, 3]. Это означает, что соотношение интенсивностей линии $\alpha \rightarrow 20$ и ее крыла такое же, как и в случае пре-

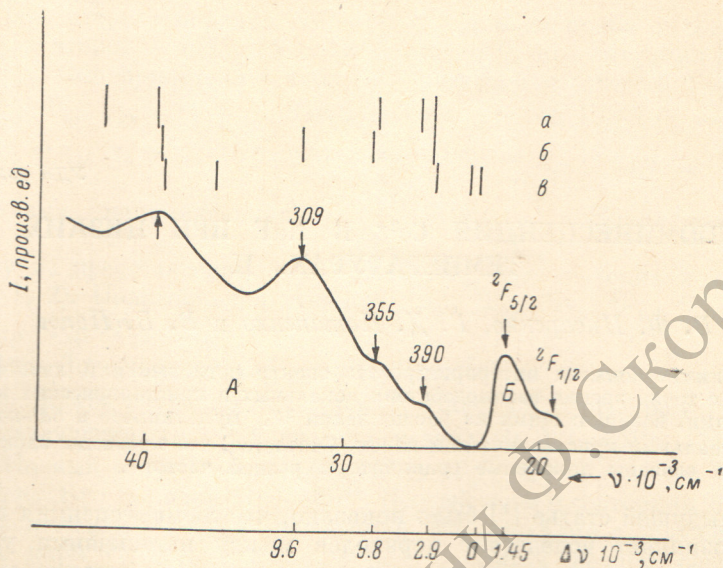


Рис. 1. Спектр возбуждения (А) и люминесценции (Б) $\text{NaF} + \text{Ce}^{3+}$.

На нижней шкале оси абсцисс показаны энергетические расстояния от бесфононной линии $\alpha \rightarrow 10$ в тыс. см^{-1} . В верхней части рисунка черточками отмечено положение максимумов (б) и положений вычисленных чисто электронных уровней, если их отсчитать от бесфононной линии (а) или от первого экспериментального максимума (а).

дыдущей линии. Измеряя интенсивность линии $\alpha \rightarrow 20$, вычислим интенсивность ее крыла. Оставшаяся площадь относится к переходу $\alpha \rightarrow 11$. Продолжая указанную процедуру, получим интенсивности всех наблюдавшихся переходов. Экспериментальные точки на рис. 3 дают результаты такого разделения для вибронных повторений линии $\alpha \rightarrow 10$.

Обсуждение результатов

Как уже сказано, полоса люминесценции Ce^{3+} в NaF , соответствующая переходу на уровни терма $^2F_{5/2}$, представляет собой наложение шести систем вибронных повторений бесфононных линий, частоты которых можно описать выражением $\nu_{in}^j = \nu_{io}^j - n\Omega$. Здесь $\Omega = 644 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ — частота локального колебания, $i = 1, 2, 3$, нумеруют чисто электронные уровни терма $^2F_{5/2}$ (рис. 3), $j = \alpha, \beta$ — обозначения уровней, с которых начинаются переходы, а $n = 0, 1, \dots, 5$ — колебательное квантовое число. Из частот бесфононных линий $\nu_{10}^\alpha = 22\,716 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{20}^\alpha = 22\,192 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{30}^\alpha = 21\,664 \text{ см}^{-1}$ следует, что терм $^2F_{5/2}$ распался на три уровня, как показано на рис. 4.

Отметим, что $\nu_{in}^\beta - \nu_{in}^\alpha = 82 \text{ см}^{-1}$, откуда следует, что уровень β находится на 82 см^{-1} выше уровня α .

Из того, что терм $^2F_{5/2}$ расщепился на три компонента, следует, что центр люминесценции имеет симметрию ниже кубической [4]. Так как рассматриваемый спектр наблюдался в обоих типах кристаллов [1], то по аналогии с Eu^{3+} в NaF [5] мы предположили, что центр имеет тетрагональную симметрию. В этом предположении, исходя из расщепления $^2F_{5/2}$, были вычислены параметры кристаллического поля, в котором находится ион Ce^{3+} . Они оказались равными

$$B_2^0 \langle r^2 \rangle_{4f} = -558 \text{ см}^{-1}, \quad B_4^0 \langle r^4 \rangle_{4f} = 332 \text{ см}^{-1}.$$

Используя эти величины, можно в приближении сильного поля найти расщепление энергетических уровней $5d$ -конфигурации. Чтобы получить параметры кристаллического поля для этого состояния, необходимо знать отношения $\langle r^2 \rangle_{5d} / \langle r^2 \rangle_{4f}$ и $\langle r^4 \rangle_{5d} / \langle r^4 \rangle_{4f}$. В нашем распоряжении имелось два набора этих величин. Один (4, 8 и 16 соответственно) был получен из данных работы [6]. Авторы этой работы вычислили $\langle r^2 \rangle$ и $\langle r^4 \rangle$, используя функции Хартри—Фока для свободного иона Ce^{3+} . Другой (3, 6 и 12) получен из выражений $\langle r^2 \rangle$ и $\langle r^4 \rangle$, вычисленных на функциях водородоподобного атома [7], в которых использованы экспериментальные значения эффективного заряда ядра Z^* [8] свободного иона.

Оказалось, что расщепления триплета Γ_5 и дублета Γ_3 , вычисленные с использованием каждого из наборов, отличаются друг от друга не очень сильно. Расстояния же между самими Γ_5 и Γ_3 , вычисленные с использованием первого набора, оказались завышенными. Не подвергая сомнению правильность результатов работы [6], нам казалось более последовательным применять везде водородоподобные функции.

Необходимая величина спин-орбитального взаимодействия λ_{5d} вы-

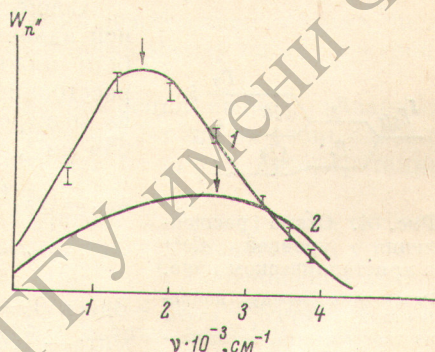
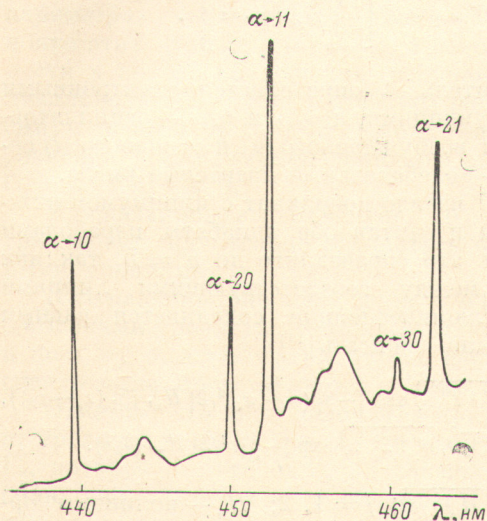


Рис. 2. Коротковолновая часть спектра люминесценции при 4.2 К.

Переходы между состоянием $(5d) \Gamma_5$ (α) и электронно-колебательными состояниями расщепленного $(4f)^2 F_{5/2}$.

Рис. 3. Распределение интенсивности вибронных повторений бесфононной линии в люминесценции (1) и в поглощении (2).

числена из экспериментальных данных о расстоянии между $^2D_{5/2}$ и $^2D_{3/2}$ для свободного иона Ce^{3+} . Она оказалась равной 990 cm^{-1} . Верхняя часть рис. 4 представляет собой результат вычислений с использованием принятых параметров. Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных о спектрах возбуждения показано на рис. 1. Здесь положение рассчитанных уровней изображено вертикальными черточками. Причем самая нижняя совокупность их отложена от положения бесфононной линии $\alpha \rightarrow 10$, а самая верхняя от самого длинноволнового максимума в возбуждении. В обоих случаях соответствие усматривается с трудом. Одной из возможных причин расхождения может быть то, что симметрия центра ниже тетрагональной. Такое предположение не может быть полностью устранено. Попытки выяснить симметрию центра из измерений спектров ЭПР не принесли успеха, так как эти спектры даже при 4.2 К представляли собой бесструктурную полосу. Но, с другой стороны, как уже упоминалось, опыт с Eu^{3+} в NaF показывает, что тетрагональный центр весьма вероятен.

Другой возможной причиной расхождений может служить то, что при сравнении экспериментальных результатов и вычислений положений электронных уровней обычно предполагается, что параметры осцилляторов и константы электрон-фононной связи одинаковы для всех электрон-

ных состояний. В действительности это может быть не так. В частности, в случае $\text{NaF} + \text{Ce}^{3+}$ об этом свидетельствует, во-первых, то, что в спектрах возбуждения и поглощения не «зеркально симметричны» относительно бесфононной линии (рис. 1), что должно иметь место, если параметры осцилляторов в основном и возбужденном состояниях одинаковы [9]. Для самого наинизшего электронного уровня из $5d^1$ -конфигурации Γ_7 оказалось возможным определить эти параметры.

В соответствии с принципом Франка—Кондона [3] вероятности переходов между электронно-колебательными уровнями можно представить

$$W_{n'n''} = A \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\alpha n'} \psi_{i n''} d\tau \right]^2.$$

Здесь множитель A определяется электронными волновыми функциями, а $\psi_{\alpha n'}$ и $\psi_{i n''}$ — осцилляторные функции возбужденного (α) и основного (i) состояний, n — колебательные квантовые числа.

Совместив начало координат с минимумом нижней адиабаты и считая обе адиабаты параболами (для нижней это справедливо до $n'' = 5$, так как расстояние между соответствующими линиями в спектре люминесценции сохраняется равным 644 см^{-1} , можно записать [10]

$$\psi_{\alpha n'} = (\sqrt{\beta_1} / \sqrt{n'! 2^{n'} \pi}) \exp[-\beta_1^2 (x - x_0)^2 / 2] H_{n'}(\beta_1 (x - x_0)),$$

$$\psi_{i n''} = (\sqrt{\beta_2} / \sqrt{n''! 2^{n''} \pi}) \exp[-\beta_2^2 x^2 / 2] H_{n''}(\beta_2 x).$$

Здесь $\beta_j = \sqrt{M_j \omega_j / \hbar}$; $j = 1, 2$; H_n — полиномы Эрмита—Чебышева. Так как все переходы в люминесценции при 4.2 К начинаются с наинизшего уровня возбужденного состояния, то $n' = 0$, и интеграл перекрывания приводится к виду

$$\langle 0 | n'' \rangle = (\sqrt{\beta_1} / \sqrt{\beta_2 n''! 2^{n''} \pi}) [\exp(-\beta_1^2 x_0^2 / 2)] \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-p\xi^2 + 2q\xi) H_{n''}(\xi) d\xi,$$

где

$$\xi = \beta_2 x, \quad p = (\beta_1^2 + \beta_2^2) / 2\beta_1^2, \quad 2q = \beta_1^2 x_0 / \beta_2^2,$$

x_0 — смещение «верхней» адиабаты относительно нижней, выраженное в масштабе длин «нижнего» осциллятора.

Обозначим

$$I_{n''} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-p\xi^2 + 2q\xi) H_{n''}(\xi) d\xi.$$

Тогда относительные интенсивности вибронных повторений в спектре люминесценции суть

$$W_{n''} = \frac{W_{0n''}}{W_{00}} = I_{n''}^2 / n''! 2^{n''}. \quad (1)$$

Параметры p и q выражаются из экспериментальных измерений W_1 и W_2

$$p = (\sqrt{2W_2} - W_1 + 1)^{-1}, \quad (2)$$

$$q = p \sqrt{W_1 / 2}. \quad (3)$$

Помещая теперь начало координат в положение равновесия возбужденного состояния и выражая координату интегрирования через параметры этого состояния p' и q' , найдем распределение интенсивностей в спектре поглощения (переходы начинаются с наимизшего колебательного уровня состояния $(4f) \Gamma_7$), которое аналогично [1]. Параметры p' и q' , выраженные через p и q , суть

$$p' = p(2p - 1)^{-1}, \quad (4)$$

$$q' = q(2p - 1)^{-3/2}. \quad (5)$$

Таким образом, интенсивности вибронных повторений в поглощении находим подстановкой (4) и (5) в (1).

Для $\text{NaF} + \text{Ce}^{3+}$ из спектра люминесценции при 4.2 К получаются значения $W_1 = 2.9 \pm 0.3$ и $W_2 = 5.4 \pm 0.4$. Сравнительно большая погрешность дает большой разброс значений p и q . Однако если принять во внимание 4—5 повторений в спектре, то получается, что $p = 1.05$, а $q = 1.35$. Распределение интенсивностей в спектрах люминесценции при этих параметрах, полученное из (1), изображено кривой 1 на рис. 3. Подстановка этих данных в (4) и (5), а потом в (1) дает распределение интенсивности в полосе поглощения, изображенного кривой 2 на рис. 3. Частота локального колебания в этом случае получается равной 708 см^{-1} , и максимум полосы отстоит от положения бесфононной линии на $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, совпадая с максимумом наиболее длинноволновой полосы возбуждения ($\nu = 25\,640 \text{ см}^{-1}$).

Из сказанного выше следует, что расстояния между максимумами в спектрах могут значительно отличаться от расстояний между чисто электронными уровнями.

К сожалению, пока нет данных о параметрах осцилляторов, связанных с высокими уровнями, так как люминесценция в УФ области очень слабая, и поэтому оценить правильность изображенной на рис. 1 интерпретации спектров не представляется возможным.

Отметим, что пока непонятна природа уровня β . Этот уровень отстоит от уровня α на 82 см^{-1} и, по-видимому, не может быть сопоставлен уровню Γ_6 , которой отстоит от Γ_7 по расчету на $\sim 600 \text{ см}^{-1}$. Соотношение интенсивностей линий α и β оказывается одинаковым во всех кристаллах, так что маловероятно, что они относятся к разным центрам, тем более, что линии β «вымерзают» при $T < 40 \text{ К}$. Возможно, что этот уровень связан с инверсионным расщеплением [11], так как уровни Γ_6 и Γ_7 $5d^1$ -конфигурации отстоят всего на 600 см^{-1} , а глубины «потенциальных ям» достигают $\sim 3\,000 \text{ см}^{-1}$.

Суммируя результаты, отметим, что Ce^{3+} в NaF сильно взаимодействует с локальными и кристаллическими колебаниями, причем, из-за «частотного» фактора [9] отсутствует «зеркальная» симметрия между спектрами люминесценции и возбуждения ее. При интерпретации спектра поглощения приходится считать, что с разными электронными состояниями Ce^{3+} связаны локальные осцилляторы разных параметров.

В заключение авторы выражают благодарность В. И. Чижикову за помощь в вычислениях.

Литература

- [1] В. Ф. Писаренко, Г. Д. Потапенко, В. В. Попов. Опт. и спектр., 38, 93, 1975.
- [2] T. Hoshina, S. Kubomiwa. J. Phys. Soc. Japan, 32, 771, 1972.
- [3] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [4] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИЛ, М., 1962.
- [5] Г. Д. Потапенко, В. Ф. Писаренко. ФТТ, 14, 1361, 1972.
- [6] Н. В. Старостин, М. Ф. Груздев, В. А. Ганин, Т. Е. Чеботарев. Опт. и спектр., 37, 476, 1973.
- [7] Г. Бете, Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. ГИФМЛ, М., 1960.
- [8] М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. ГИФМЛ, М., 1962; Спектры редких земель. ГИТТЛ, М., 1953.
- [9] Ю. Е. Перлин. Усп. физ. наук, 80, 553, 1963.
- [10] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ГИФМЛ, М., 1963.
- [11] И. Б. Берсукер. Спектроскопия кристаллов. Изд. «Наука», Л., 1973.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1973 г.