

Таким образом, матричные элементы дипольного момента для перехода $C^1\Pi_u^+ \rightarrow C^1\Pi_u^-$ ($v=0, k=1$) равны: $(0, 1) = -0.20 \cdot 10^{-4}$, $(1, 1) = -0.19 \cdot 10^{-5}$, $(2, 1) = -0.30 \cdot 10^{-5}$. Вероятность спонтанного перехода пропорциональна сумме

$$\text{их квадратов: } W(\Pi^+ \rightarrow \Pi^-) = \frac{4\omega^3}{3c^3} \frac{\sum_{F'} (F', F)^2}{2F+1} \approx 4.9 \cdot 10^{-16} \text{ с}^{-1}, \text{ где } \omega = 1.2 \text{ см}^{-1} = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ (а. е.)} - \text{величина } \Lambda\text{-удвоения.}$$

Ввиду близости возмущающих уровней вероятности пара-орто-перехода в состоянии $C^1\Pi_u$ на четыре порядка больше вероятности пара-орто-перехода в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$.

В заключение автор желает выразить благодарность И. Б. Хрипловичу, О. П. Сушкову и В. В. Фламбауму за обсуждение вопросов, затронутых в данной работе, и ценные советы.

Литература

- [1] К. Ф. Воннохоефтер, Р. Нартеск. *Z. phys. Chem.*, **4**, 413, 1929.
- [2] В. А. Смирнов. *Опт. и спектр.*, **21**, 247, 1966.
- [3] В. А. Смирнов. *Опт. и спектр.*, **37**, 871, 1974.
- [4] А. Н. Москалев, В. Г. Горшков, Л. Н. Лабзовский. *ЖЭТФ* **76**, 414, 1979.
- [5] А. Б. Барзах, Ю. И. Неронов. *ЖЭТФ*, **77**, 801, 1979.
- [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика*. «Наука», М., 1974.
- [7] А. Д. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента*. «Наука», М., 1975.
- [8] G. H. Dieke. *J. Mol. Spectr.*, **2**, 494, 1958.
- [9] H. Schull. *J. Chem. Phys.*, **20**, 18, 1952.
- [10] W. Kolos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, **50**, 3228, 1969.
- [11] C. S. Lin. *J. Chem. Phys.*, **60**, 4660, 1974.

Поступило в Редакцию 12 января 1981 г.

УДК 535.37 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Eu^{2+} -ЦЕНТРОВ В НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{CaCl}_2\text{-Eu}^{2+}$, $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$

А. С. Волошиновский, И. П. Пащук, Н. С. Пидзырайло,
Н. Г. Станько и З. А. Ханкс

Интенсивная широкополосная люминесценция Eu^{2+} -центров в большинстве ионных кристаллов связана с излучательными межконфигурационными переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7$. Энергетическое положение $d \rightarrow f$ полосы люминесценции (309–600 нм) и ее форма зависят от симметрии и структуры кристаллической матрицы, а также в значительной степени определяются локальной симметрией кристаллического поля вблизи Eu^{2+} -центра излучения [1–8]. В ионных кристаллах более низкой симметрии на ряду с $d \rightarrow f$ полосой наблюдается излучение, соответствующее запрещенным в дипольном приближении внутриконфигурационным переходам $4f^7 \rightarrow 4f^7$, и состоящее из узких линий в области 360–370 нм, положение которых слабо зависит от природы матрицы [9–12].

С целью изучения влияния кристаллического поля матрицы и симметрии ближайшего окружения активатора на энергетические уровни Eu^{2+} -центров и на вероятности переходов между ними, нами проведено исследование спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции монокристаллов $\text{CaCl}_2\text{-Eu}^{2+}$, $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ в температурном интервале 4.2–500 К. Монокристаллы выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера. Концентрация активатора в изучаемых образцах менялась в пределах $4.5 \cdot 10^{-6} \leq C_{\text{Eu}} \leq 4.3 \cdot 10^{-2}$ мол. д.

Спектр фотолюминесценции монокристалла $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ характеризуется наличием двух полос излучения: 410 и 386 нм, при этом интенсивность последней возрастает с понижением температуры (рис. 1, кривая 1—3). В спектре излучения $\text{CaCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ наблюдается лишь одна интенсивная полоса с максимумом в области 430 нм, который с понижением температуры до 78 и 4.2 К смещается до 428 нм (рис. 1, кривые 4, 5). Две полосы люминесценции 415 и 445 нм с резкой зависимостью интенсивности от температуры обнаружены также в монокристаллах $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ (рис. 1, кривые 6—10). Спектр возбуждения фотолюминесценции $\text{CaCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ характеризуется наличием двух электронно-колебательных полос с максимумами в области 242 и 365 нм (рис. 2, кривая 1) с хорошо выраженной колебательной структурой ($T \geq 78$ К). В спектрах воз-

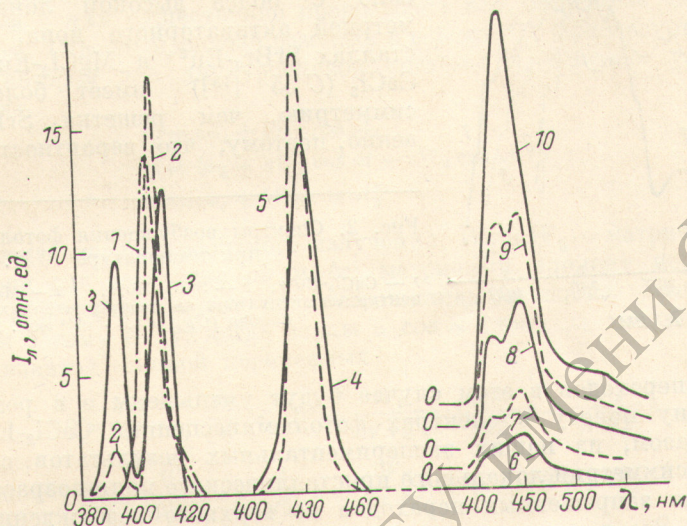


Рис. 1.

Спектры фотолюминесценции монокристаллов $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ (1—3, $C_{\text{Eu}}=4.4 \cdot 10^{-4}$ мол. д.), $\text{CaCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ (4, 5, $C_{\text{Eu}}=9.1 \cdot 10^{-4}$ мол. д.) при возбуждении линией Hg 313 нм и $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ (6—10, $C_{\text{Eu}}=6.8 \cdot 10^{-4}$ мол. д.) при возбуждении линией 366 нм. 6 — 390; 1, 4, 7 — 293, 8 — 195, 9 — 143, 2, 5, 10 — 79, 3 — 4.2 К.

буждения фотолюминесценции монокристаллов $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ наблюдается только одна электронно-колебательная полоса (рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно).

Тщательные исследования показали, что наблюдаемые коротковолновые полосы люминесценции 386 нм в $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ и 415 нм в $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ не связаны с внутриконфигурационными переходами $4f^7 \rightarrow 4f^7$. Величина энергетического расщепления полос люминесценции кристаллов $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ (79 К) и $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ (293 К) одинакова и равна $\Delta E=0.19$ эВ. Это наводит на мысль, что их природа связана с переходами из двух разных возбужденных уровней терма $^8(D, H)$ конфигурации $4f^65d$ в основное состояние $^8S_{7/2}$. Такой же вывод следует и из анализа температурной зависимости интенсивности люминесценции этих полос и соответствующих полос в спектрах возбуждения фотолюминесценции. Наиболее вероятно, что неодинаковые относительные интенсивности коротковолновой и длинноволновой полос люминесценции $\text{SrBr}_2\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{MgCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ при данной температуре связаны с различной симметрией кристаллического поля вблизи примесного центра в матрицах SrBr_2 и MgCl_2 . А вероятность дипольно-запрещенных переходов возрастает при понижении симметрии кристаллического поля вблизи центра люминесценции [9—11].

Монокристаллы SrBr_2 кристаллизуются в структурном типе $C 53$ [13], который можно считать деформированным структурным типом $C 23 (D_{2h}^{16})$. Введение иона Eu^{2+} не приводит к локальной деформации кристаллического поля, так как ионные радиусы Sr^{2+} и Eu^{2+} весьма близки ($\Delta R=0.01$ Å). Монокристаллы MgCl_2 кристаллизуются в структурном типе $C 19$ (пространствен-

ная группа D_{3d}^5). Замещение иона Mg^+ ионом Eu^{2+} приводит к возникновению сильной деформации локального кристаллического поля, так как $R_{Eu^{2+}}$ на 66% больше $R_{Mg^{2+}}$. Вследствие этого, симметрия кристаллического поля вокруг примесного иона в $MgCl_2-Eu^{2+}$ будет сильно понижена и вероятности оптических переходов с верхнего уровня терма ${}^8(D, H)$ будут иметь большее значение, чем в кристаллах $SrBr_2-Eu^{2+}$. Таким образом, при данной температуре интенсивность коротковолновой полосы люминесценции в кристаллах $MgCl_2-Eu^{2+}$ будет выше, чем в кристаллах $SrBr_2-Eu^{2+}$.

Наличие одной полосы люминесценции в монокристаллах $CaCl_2-Eu^{2+}$, видимо, связано с более высокой локальной симметрией активаторного иона, чем в кристаллах $SrBr_2-Eu^{2+}$ и $MgCl_2-Eu^{2+}$. Решетка $CaCl_2$ ($C 35$ [13]) имеет более высокую симметрию, чем решетка $SrBr_2$. Естественно, поэтому, что вероятности дипольно

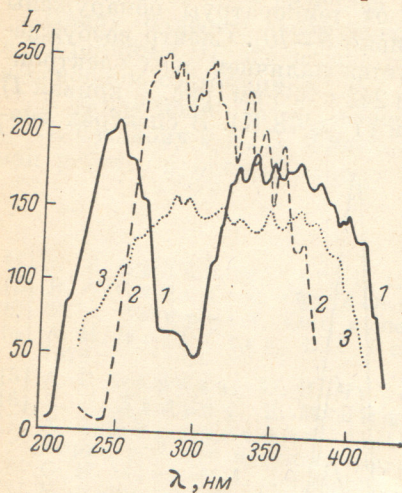


Рис. 2. Спектры возбуждения фотолюминесценции при температуре 79 К.

1 — $CaCl_2-Eu^{2+}$, 2 — $SrBr_2-Eu^{2+}$, 3 — $MgCl_2-Eu^{2+}$. Концентрация активатора во всех кристаллах примерно одинакова ($C_{Eu} \approx 4.4 \cdot 10^{-4}$ мол. д.).

запрещенных переходов в этом случае будут уменьшены и в результате мы наблюдаем одну полосу в спектрах фотолюминесценции $CaCl_2-Eu^{2+}$.

Таким образом, из наших экспериментальных результатов следует, что с понижением симметрии локального кристаллического поля возрастает вероятность дипольно запрещенных переходов из верхнего возбужденного уровня терма ${}^8(D, H)$. Это и приводит к возникновению второй коротковолновой полосы люминесценции в кристаллах $SrBr_2-Eu^{2+}$ и $MgCl_2-Eu^{2+}$. При понижении температуры кристалла, релаксация между уровнями ${}^8(D, H)^1$ и ${}^8(D, H)^2$ конфигурации $4f^65d$ уменьшается, поэтому возрастает интенсивность коротковолновых полос люминесценции. Следовательно, коротковолновые полосы люминесценции (386 нм в $SrBr_2-Eu^{2+}$, $T=79$ К и 415 нм в $MgCl_2-Eu^{2+}$, $T=293$ К) соответствуют переходам ${}^8(D, H)^2 \rightarrow {}^8S_{7/2}$, а длинноволновые полосы (412 нм в $SrBr_2-Eu^{2+}$, $T=79$ К, и 445 нм в $MgCl_2-Eu^{2+}$, $T=293$ К) — переходам ${}^8(D, N)^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Eu^{2+} .

Литература

- [1] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 1339, 235, 1962.
- [2] А. И. Лапшин. Сб.: Спектроскопия кристаллов. 199. «Наука», Л., 1973.
- [3] М. В. Еремин, А. А. Каплянский, В. А. Крылов. Опт. и спектр., 317, 1975.
- [4] И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 409, 1965.
- [5] В. Н. Вишневский, И. Н. Пашук, Н. С. Пидзырайло. Укр. физ. ж., 21, 486, 1976.
- [6] Е. Г. Реут. Опт. и спектр., 45, 518, 1978.
- [7] W. Bron, M. Wagner. Phys. Rev., 145, 689, 1966.
- [8] J. L. Sommerdijk, A. Bril. J. Luminescence, 10, 145, 1975.
- [9] B. Tanguy, P. Merle, M. Pezat et al. Mat. Res. Bull., 9, 831, 1974.
- [10] J. L. Sommerdijk, J. Versteegen, A. Bril. J. Luminescence, 8, 502, 1974.
- [11] L. H. Brixner, J. D. Bierlein. Mat. Res. Bull., 9, 99, 1974.
- [12] R. L. Fork, D. W. Taulor. Phys. Rev., B19, 3365, 1979.
- [13] И. Нараи — Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Изд. АН Венгрии, Будапешт, 1969.

Поступило в Редакцию 12 февраля 1981 г.