

УДК 535.343.2

© 1990

МАГНИТОЦИРКУЛЯРНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ И $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

У. В. Валиев, А. А. Клочков, А. С. Москвин, Т. Ф. Рафиков, П. Широки¹

Проведены спектральные измерения магнитоциркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) парамагнитных соединений $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ и $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в интервале температур 88—290 К, в диапазоне длин волн 4000—6000 Å. Обнаружено, что магнитооптическая активность излучательных $4f \rightarrow 4f$ переходов в ионах Tb^{3+} в кристалле граната значительна и может превышать МЦПЛ ионов Eu^{2+} в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. Теоретически рассчитаны параметры МЦПЛ для излучательных $4f^{n-1}5d$ и $4f \rightarrow 4f$ переходов и выполнено сравнение с результатами измерений.

В последнее время при исследовании спектроскопических свойств редкоземельных (РЗ) ионов в парамагнитных кристаллах широко используется явление магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ), заключающейся в возникновении циркулярной анизотропии спектров вторичного свечения в магнитном поле [1—3]. В основе этого эффекта лежит давно известный факт поляризации зеемановских компонент линии люминесценции, что позволяет использовать МЦПЛ для оценки величин магнитного расщепления, степени термализованности и т. п. излучательных возбужденных состояний РЗ ионов в кристаллах подобно тому, как это было выполнено в ряде работ [2, 3], посвященных исследованию МЦПЛ РЗ ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} в кристаллах флюорита CaF_2 при низких температурах. Однако до последнего времени в литературе отсутствуют сведения о спектральных, температурных зависимостях МЦПЛ в РЗ соединениях при более высоких температурах (~100 К) в области разрешенных излучательных переходов из смешанной возбужденной конфигурации $4f^{(n-1)}5d$ РЗ иона и в области запрещенных излучательных $4f-4f$ переходов.

В настоящей работе исследованы спектральные зависимости МЦПЛ парамагнитных соединений с РЗ ионами: флюорита $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ (содержание ионов Eu^{2+} не более 1 ат. %) и тербий-иттриевого алюминиевого граната $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в диапазоне длин волн 4000—6000 Å и интервале температур 88—290 К.

Возбуждение люминесценции осуществлялось (параллельно внешнему полю H) неполяризованным излучением ртутной лампы, причем в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ — в области полосы поглощения ($\lambda_0 = 3650$ Å), обусловленной разрешенным оптическим переходом $4f^7 ({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 5d$ в РЗ ионах Eu^{2+} [2, 3], а в кристаллах $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — в области полосы поглощения ($\lambda_0 = 2700$ Å), связанной с разрешенным переходом $4f^8 ({}^7F_6) \rightarrow 4f^7 5d$ в РЗ ионах Tb^{3+} [4]. Измерение степени циркулярности вторичного свечения (степени МЦПЛ) $P = (I_+ - I_-) / (I_+ + I_-)$, где I_{\pm} — интенсивности право- и левоциркулярно поляризованных компонент излучения в люминесценции кристалла, находящегося в постоянном магнитном поле ($H = 5.5$ кЭ),

¹ Сотрудник института физики АН ЧССР, Прага.

приложенном в направлении наблюдения люминесценции, выполнялось с использованием «циркулярного поляризатора», состоящего из фотоупругого модулятора светового излучения [5] и линейного поляризатора.²

Спектральный ход степени МЦПЛ в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ при $T=88$ и 290 К (рис. 1) в пределах широкой электронно-колебательной полосы излучения ($\lambda_0=4240$ Å) в ионах Eu^{2+} соответствует наклонным прямым (наклон спектральной зависимости МЦПЛ в пределах полосы излучения связан с A -членом МЦПЛ [1]), смещенным относительно нуля (центр полосы излучения) на постоянную величину — «парамагнитную» подставку (C -член МЦПЛ [1]). При низких температурах в области длины волны $\lambda=$

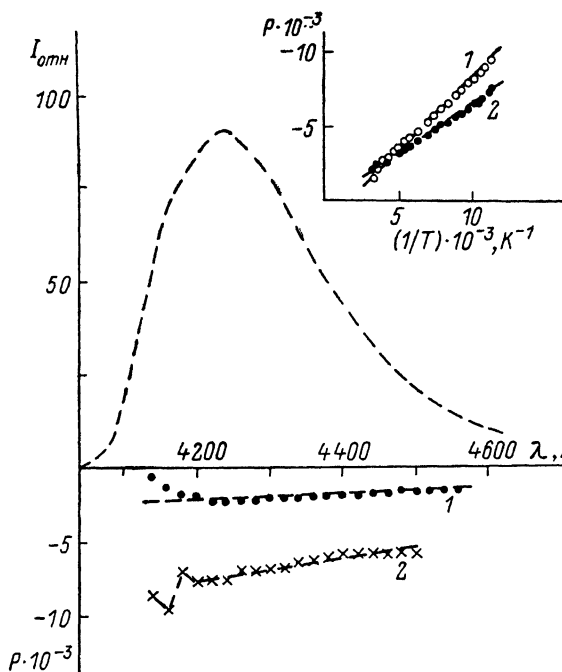


Рис. 1. Спектральные зависимости МЦПЛ в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. $T=290$ (1) и 88 К (2). Пунктир — контур полосы излучения при 88 К. На вставке — температурные зависимости МЦПЛ на длинах волн $\lambda=4160$ (1) и 4240 Å (2).

$=4160$ Å отчетливо наблюдается аномалия в спектре МЦПЛ, обусловленная резонансной линией излучения ($\lambda_0=4130$ Å), обнаруженной в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ с малой концентрацией ионов Eu^{2+} (~ 0.01 ат. %) [2, 3]. Интересно отметить, что температурные измерения степени МЦПЛ (см. вставку к рис. 1), выполненные в центре электронно-колебательной полосы излучения ($\lambda_0=4240$ Å), показали, что величина P обратно пропорциональна температуре T ($P \sim 1/T$), в то время как на длине волны $\lambda=4160$ Å эта закономерность нарушается.

В спектре степени МЦПЛ $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при 90 и 290 К (рис. 2) отчетливо наблюдается структура, обусловленная штарковским расщеплением «голубой» ($\lambda \approx 4900$ Å), «зеленой» ($\lambda_0 \approx 5400$ Å) и «желтой» ($\lambda \approx 5800$ Å) полос люминесценции, связанных с излучательными $4f-4f$ переходами в РЗ ионах Tb^{3+} . Например, в полосе свечения ($\lambda_0 \approx 5400$ Å)

² В отдельных случаях проводились измерения МЦПЛ в переменном магнитном поле ($f=65$ Гц) с использованием пластинки « $\lambda/4$ » и линейного поляризатора, плоскость пропускания которого составляла угол 45° с осями пластинки. Результаты измерений МЦПЛ вышеупомянутыми методами различались не более чем на 10% .

спектр с степени МЦПЛ может быть представлен в виде наложения наклонных прямых, соответствующих двум «элементарным» полосам люминесценции, сдвинутым относительно друг друга на расстояние $\Delta E \approx 200 \text{ см}^{-1}$, с максимумами полос при $\lambda_0 = 5410$ и 5490 \AA . Аналогичное наложение спектральных зависимостей МЦПЛ характерно и для других сложных полос свечения РЗ иона Tb^{3+} в кристалле граната. Возрастание МЦПЛ с понижением температуры ($\approx 1/T$) наблюдается и для исследованных полос свечения иона Tb^{3+} в гранате (см. вставку к рис. 2), что может свидетельствовать о больцмановском характере заселения зеемановских подуровней возбужденных состояний РЗ иона Tb^{3+} , вполне естественном для излучательных $4f^{(n)}$ -состояний, характеризующихся большими временами жизни [6].³

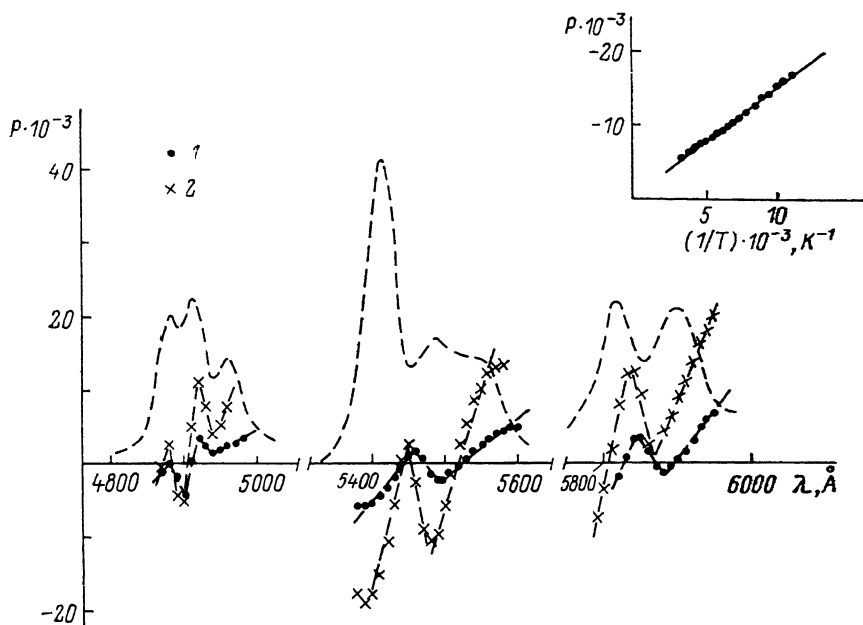


Рис. 2. Спектральные зависимости МЦПЛ $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. $T = 290$ (1) и 90 К (2).

Пунктир — контуры соответствующих полос излучения при 90 К. На вставке — температурная зависимость МЦПЛ на длине волны $\lambda = 5400 \text{ \AA}$

Результаты температурных и спектральных измерений МЦПЛ в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ и $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ могут быть описаны в [приближении «элементарной» полосы люминесценции лоренцевого типа следующим выражением:

$$P = \left(\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \right) = 2\beta H \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{C}{D} \right) + \frac{2(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \Gamma^2} \left(\frac{A}{D} \right) \right], \quad (1)$$

где Γ — полуширина полосы люминесценции; ω_0 — средняя частота полосы; A , C — параметры Фарадея [4, 7], описывающие вклады «диамагнитного» и «парамагнитного» механизмов МЦПЛ соответственно; D — дипольная «сила перехода» [4, 7]; β — магнетон Бора; H — магнитное поле.

Непосредственное сопоставление формы (1) с результатами наших измерений показывает, что данная формула вполне удовлетворительно описывает температурные и спектральные зависимости степени МЦПЛ P в пределах соответствующих «элементарных» полос люминесценции

³ Существенно отметить, что для исследованных выше парамагнитных соединений как наклон прямых, так и величины степени МЦПЛ линейно зависят от величины приложенного внешнего поля.

($|\omega_0 - \omega| \ll \Gamma$). Кроме того, соотношение (1) позволяет оценить значение магнитооптическую активность излучательного перехода, характеризующую обычно величиной отношения C/D , т. е. отношением «парамагнитного» вклада C к дипольной «силе перехода» D [4, 7].⁴ Расчет величины отношения C/D из температурной зависимости МЦПЛ в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ на длине волны $\lambda_0 = 4240 \text{ \AA}$, согласно (1), приводит к значению $C/D = -(1.5 \pm 0.01)$. С другой стороны, оценка величины C/D для разрешенного излучательного перехода $4f^6 5d(^8P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ показала, что $C/D = -0.5$. Столь существенное различие, по-видимому, свидетельствует о значительном влиянии кристаллического поля на нижайшие состояния смешанной возбужденной конфигурации $4f^6 5d$ РЗ иона Eu^{2+} , приводящем к значительной «делокализации» $5d$ -электрона. Действительно, оценка величины отношения C/D в приближении «сильно-слабого» поля [8] согласуется с экспериментальными результатами по порядку величины и составляет

$$\frac{C}{D} = -\frac{(2-g')}{6} g' j(j+1) = -1.4, \quad (2)$$

где g' — фактор Ланде возбужденного состояния $5d$ -электрона с полным моментом $j = 5/2$.

Магнитооптическая активность излучательных $4f \rightarrow 4f$ переходов в РЗ ионах Tb^{3+} в $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ обладает рядом характерных особенностей. Во-первых, МЦПЛ переходов $^5D_3 \rightarrow ^7F_{0,1}$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5}$, соответственно связанных с «голубой», «зеленой» и «желтой» полосами свечения иона Tb^{3+} в гранате, существенно превышает величину МЦПЛ ионов Eu^{2+} в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$,⁵ во-вторых, наблюдается систематическая смена знака «парамагнитного» вклада («парамагнитной» подставки) при переходе от одной полосы люминесценции к другой. Величины отношений C/D , определенные экспериментально для штарковских компонент наблюдаемых полос излучения, приведены в таблице.

Параметры магнитооптической активности излучательных $4f \rightarrow 4f$ переходов в $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Полоса излучения	Длина волны максимума полосы излучения, \AA	C/D (экспер.)	«Парциальный» вклад C/D (расчет)		
			$\lambda = 2$ ($t = 3$)	$\lambda = 4$ ($t = 5$)	$\lambda = 6$ ($t = 7$)
«Голубая»	4910	(1.4 ± 0.2)	2.0	2.25	
$^5D_3 \rightarrow ^7F_{0,1}$	4960	(1.5 ± 0.2)			
«Зеленая»	5410	$-(2.7 \pm 0.2)$	-2.0	-0.15	1.0
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	5490	$-(2.0 \pm 0.2)$			
«Желтая»	5830	(1.9 ± 0.2)	-0.5	0.75	1.7
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	5900	(2.3 ± 0.3)			

Обнаруженные выше особенности спектра степени МЦПЛ в $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ могут быть вполне непротиворечиво объяснены в рамках микроскопической теории $4f \rightarrow 4f$ переходов Джадда—Офельта [9]. Ис-

$$^4 C = \frac{3}{4\rho_0} \sum_{a,b} [|\langle a|d_+|b \rangle|^2 - |\langle a|d_-|b \rangle|^2] \langle a|\mu_x|a \rangle, \quad D = \frac{1}{\rho_0} \sum_{a,b} |\langle a|d|b \rangle|^2,$$

где ρ_0 — кратность вырождения состояния $\langle a|$; $\langle a|\mu_x|a \rangle$ — оператор проекции магнитного момента; $d_{\pm} = e(x \pm iy)$ — круговые компоненты оператора дипольного момента $d = er$.

⁵ Не исключена и более тривиальная причина резкого различия величин МЦПЛ в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ и $\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, связанная с возможным резонансным перепоглощением вторичного свечения в $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. Этот процесс приводит к уширению полосы излучения и, следовательно, уменьшению A -члена МЦПЛ, а также к некоторой деполаризации вторичного свечения, что проявляется в соответствующем убывании C -члена МЦПЛ.

пользуя результаты работы [10] и вводя ряд упрощающих предположений, нетрудно записать выражение для отношения C/D как

$$\frac{C}{D} = -(-1)^{2(J_0+J)} \frac{g_0}{8\lambda(\lambda+1)} [t(t+1) - \lambda(\lambda+1) - 2] [J(J+1) - J_0(J_0+1) - \lambda(\lambda+1)], \quad (3)$$

где g_0 — фактор Ланде начального состояния; J_0, J — полные моменты начального и конечного состояний оптического перехода; λ — «переходной» угловой момент ($\lambda=2, 4, 6$ для РЗ ионов [9]; $t=(\lambda \pm 1)$, причем возможные значения $t=1, 3, 5, 7$ [9]). Формула (3) справедлива для так называемых «парциальных» вкладов состояний с заданными значениями параметров λ и t в коэффициенты $C(\lambda, t)$ и $D(\lambda, t)$. Так как при заданном λ индекс t принимает два значения $t=(\lambda \pm 1)$, то из формулы (3) имеем

$$\frac{C(\lambda, \lambda-1)}{D(\lambda, \lambda-1)} = -\left(\frac{\lambda+1}{\lambda}\right) \frac{C(\lambda, \lambda+1)}{D(\lambda, \lambda+1)}, \quad (4)$$

так что соответствующие отношения C/D всегда имеют различные знаки. Учитывая также, что $D(\lambda, t) \geq 0$, можно сделать вывод о том, что слагаемые в $C(\lambda, t)$ с различными индексами t при определенном λ частично компенсируют друг друга. Вследствие этого вполне разумным может оказаться предположение о существенном вкладе в магнитооптическую активность $4f \rightarrow 4f$ перехода одного или нескольких состояний с определенными значениями параметров λ и t . В таблице приведены рассчитанные по формуле (3) численные значения «парциальных» вкладов в величину C/D состояний с различными значениями параметра λ и индекса $t=(\lambda+1)$. Хорошо видно, что развитая в настоящей работе теория удовлетворительно описывает (по порядку величины и знаку) поведение МЦПЛ в области $4f \rightarrow 4f$ переходов РЗ иона Tb^{3+} в гранате.⁶

Список литературы

- [1] Запасский В. С., Феофилов П. П. // УФН. 1975, Т. 116. № 1. С. 41—78.
- [2] Комаров А. В., Рябченко С. М. // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. № 4. С. 667—671; Ивченко Е. Л., Максимов Е. В., Медведев В. Н. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. № 6. С. 1096—1104.
- [3] Запасский В. С., Феофилов П. П. // Опт. и спектр. 1976. Т. 41. № 6. С. 1051—1055.
- [4] Валиев У. В., Ключков А. А., Соколов Б. Ю., Тугушев Р. И., Хасанов Э. Г. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 5. С. 1192—1195; Валиев У. В., Кринчик Г. С., Левитин Р. З., Соколов Б. Ю., Турганов М. М. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. № 6. С. 1375—1378.
- [5] Valiev U. V., Klochkov A. A., Široký P. // Czes. J. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 697—698; V. A38. № 5. P. 517—520.
- [6] Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М., 1953. С. 456.
- [7] Stephens P. J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 7. P. 3489—3516.
- [8] Freizer M. J., Methfessel S., Holtzberg F. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 2. P. 900—902.
- [9] Judd B. R. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 2. P. 750—764.
- [10] Лившиц М. А. // Опт. и спектр. 1972. Т. 33. № 6. С. 1099—1104.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило в Редакцию
5 декабря 1989 г.
В окончательной редакции
4 апреля 1990 г.

⁶ Использование значений индекса $t=(\lambda-1)$ приводит к значительному расхождению с экспериментом рассчитанных значений величины отношения C/D для переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$.