Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ФИЗИКА

П. П. ФЕОФИЛОВ

ОБ ОРИЕНТАЦИИ ИОНОВ Eu^{+++} В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ CaF_2

(Представлено академиком А. Н. Терениным 6 VIII 1954)

1. Недавно нами был разработан люминесцентно-поляризационный метод, позволяющий определять характер ориентации анизотропных люминесцирующих центров относительно осей симметрии кристаллов кубической системы (1). В настоящей заметке излагаются результаты применения метода к определению ориентации ионов Eu^{+++}, находящихся в кристаллической решетке CaF_2.

Как известно, фториды иттрия и металлов группы редких земель образуют с CaF_2 смешанные кристаллы (например, природные минералы иттрофлуорит $CaF_2 - YF_3$, церофлуорит $CaF_2 - CeF_3$ и др.), сохраняющие структуру флуорита с незначительно измененными параметрами кристаллической решетки (2). Образованию смешанных кристаллов способствует близость ионных радиусов Ca^{++} и TR^{+++}, находящихся в одном изоморфном гетеровалентном ряду (3). Регулярность внедрения ионов TR^{+++} при незначительной деформации кристаллической решетки CaF_2 определяет чрезвычайную резкость линий поглощения и излучения редких земель в этой основе, а высокая симметрия кубической решетки флуорита обусловливает сравнительно небольшое число компонент расщепления энергетических уровней ионов. Спектры люминесценции некоторых редких земель, в частности европия, в порошкообразных фосфорах на основе CaF_2 подробно исследованы в работе Чаттерджи (4).

В нашей работе мы исследовали монокристаллы CaF_2, выращенные и любезно предоставленные в наше распоряжение И. В. Степановым. При выращивании кристаллов в них вводилось около 10^{-2}% EuF_3. В процессе выращивания Eu^{+++} частично восстанавливался до Eu^{++}, обусловливавшего чрезвычайно яркую синюю люминесценцию кристаллов при возбуждении их в длинноволновой ультрафиолетовой части спектра ($\lambda_{возб} = 365$ мμ). При возбуждении кристаллов излучением ртутной лампы через светофильтр, выделяющий линию 313 мμ, наряду с люминесценцией двухвалентного европия, характеризуемой сплошным спектром, наблюдалась линейчатая люминесценция Eu^{+++}, спектр которой приведен на рис. 1. Длины волн основных линий в спектре излучения находятся в хорошем согласии с литературными данными (4). Надежное отождествление возможно лишь для двух спектральных линий: 5282 и 5745 Å, наблюдаемых также в поглощении и соответствующих переходам $^5D_1 - {}^7F_0$ и $^5D_0 - {}^7F_0$*. Люминесценцию кристаллов можно было также возбуждать светом ртутной лампы СВД через желтый светофильтр, реализуя непосредственно переходы из основного состояния $^7F_0$ в состояние $^5D_0$ (5735 Å). Интенсивность

* Схема электронных уровней Eu^{+++} приведена в монографии М. А. Ельяшевича (5).

фона лампы сверхвысокого давления вблизи желтого дублета ртути (5770/91 Å) достаточна, чтобы возбудить довольно яркую люминесценцию Eu^{+++}.

При возбуждении кристаллов CaF_2 — Eu линейно поляризованным светом ($\lambda_{возб}$ — 313 мμ) люминесценция Eu^{+++} оказывается частично поляризованной, причем степень поляризации различна у различных линий в спектре излучения и резко зависит от относительного расположения электрического вектора возбуждающего света и осей симметрии кристалла. Люминесценция Eu^{++} не поляризована.

Измерение степени поляризации люминесценции, возбуждаемой по схеме, приведенной в [1], производилось спектрофотографическим методом. Возбуждающий свет поляризовался призмой Глана с воздушным промежутком. Люминесценция проектировалась на щель спектрографа ИСП-51 через двупреломляющий кристалл исландского шпата, ориентированный таким образом, чтобы в двух изображениях, получающихся на щели, свет был поляризован, соответственно, параллельно и перпендикулярно возбуждающему свету. Для компенсации поляризующего действия спектрографа плоскости поляризации в пучках, падающих на щель, составляли углы в 45° с направлением щели. Относительная интенсивность составляющих, поляризованных параллельно и перпендикулярно возбуждающему свету, определялась обычными методами фотографической спектрофотометрии.

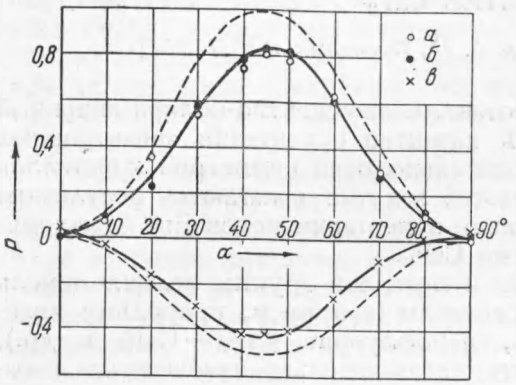


Рис. 3. Азимутальная зависимость поляризации люминесценции CaF_2·Eu. *а* — 5735 Å, *б* — 6165 Å, *в* — 6309 Å

На рис. 2 приведены спектрограммы люминесценции пластинки, вырезанной из кристалла CaF_2 — Eu параллельно грани куба (100) и ориентированной таким образом, что возбуждающий электрический вектор составляет с ребром куба в плоскости пластинки угол $\alpha = 0$ или 45°. Как можно видеть, при $\alpha = 0$ люминесценция не поляризована; напротив, при $\alpha = 45°$ наблюдается значительная поляризация излучения, различная для разных спектральных линий. Количественная оценка степени поляризации показала, что поляризация может быть как положительной, так и отрицательной (преимущественное направление колебаний совпадает или перпендикулярно направлению колебаний возбуждающего света). Положительно поляризованы линии: 5282, 5735, 5808, 5916, 5930, 6165, 6380, 6404 Å и др. Отрицательную поляризацию обнаруживают линии: 5900, 5958, 6056, 6309, 6582, 6545 Å и др. Абсолютные значения степени поляризации некоторых линий близки к единице (линии 5282, 5735, 5900, 5916, 6056, 6165, 6380, 6404 Å и др.) или к $^1/_2$ (линии 5808, 6084, 6309, 6518 Å и др.). Вопроса об абсолютных значениях степени поляризации мы касаемся в отдельной заметке; здесь наше внимание сосредоточивается на характере азимутальной зависимости степени поляризации $P = f(\alpha)$.

3. На рис. 3 изображена зависимость наблюдаемой степени поляризации отдельных линий в спектре излучения CaF_2 — Eu от относительного расположения электрического вектора возбуждающего света и кристаллографических осей. Пластинка вырезана из кристалла парал-

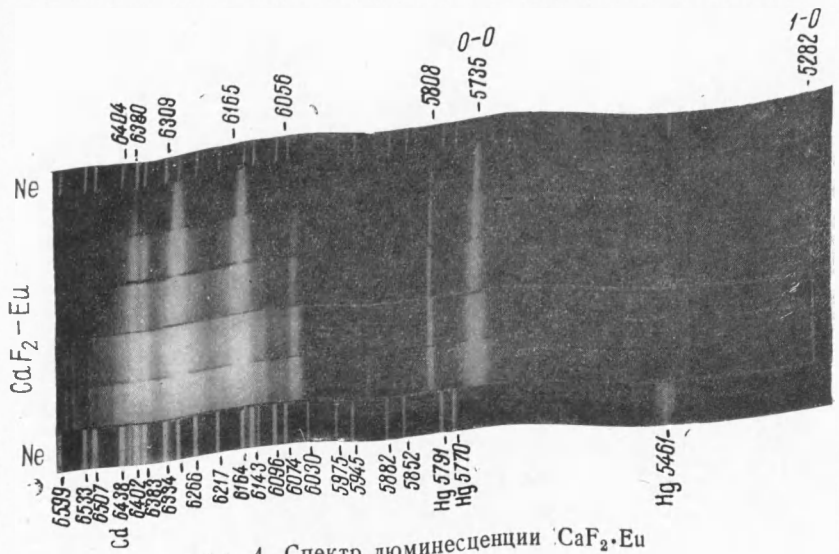


Рис. 1. Спектр люминесценции $CaF_2 \cdot Eu$

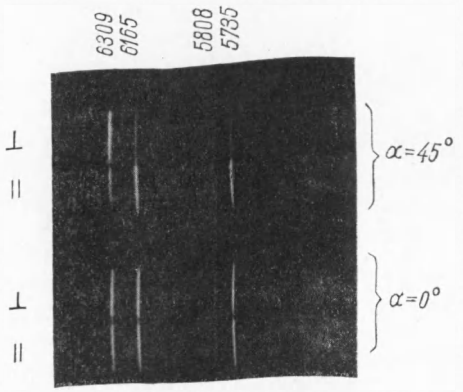


Рис. 2. Спектр люминесценции $CaF_2 \cdot Eu$, снятый в поляризованном свете

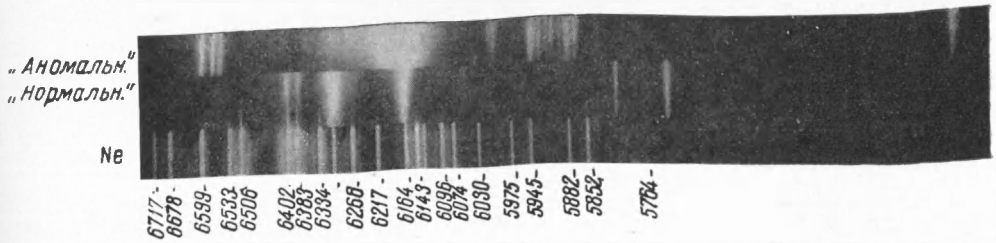


Рис. 4. «Нормальный» и «аномальный» спектры люминесценции $CaF_2 \cdot Eu$

лельно плоскости (100); угол α отсчитывается от одного из ребер элементарного куба (схема наблюдений приведена в [1]).

Сопоставление экспериментально найденной зависимости с зависимостями, рассчитанными для различных возможных случаев ориентации люминесцирующих центров (см. [1], формулы (2), (8), (14), (20), (26) и (32), рис. 4, 6 и 8), не оставляет сомнений в том, что в рассматриваемом случае мы имеем дело с ориентацией элементарных излучателей вдоль четырех осей третьего порядка. Расчетные кривые, полученные для этого случая ориентации в [1], проведены на рис. 3 пунктиром.

Симметрия поля, ориентирующего осцилляторы люминесцирующих центров, соответствует, таким образом, 8 силовым центрам, окружающим данный центр. Нетрудно убедится, рассмотрев структуру кристаллической решетки флуорита, что именно таково будет число ионов F^- в первой координационной сфере, окружающей ион Eu^{+++}, если предположить, что, в соответствии с общепринятой точкой зрения [2], ионы редких земель входят в решетку флуорита, изоморфно замещая ионы Ca^{++}.

Следует заметить, что некоторые монокристаллы CaF_2 — Eu обнаруживают «аномальный» спектр люминесценции Eu^{+++}, резко отличающийся от приведенного на рис. 1 и описанного в [3]*. Спектральные области возбуждения «нормальных» и «аномальных» кристаллов также различны. Последние очень ярко люминесцируют при возбуждении излучением ртути с $\lambda =$ мμ и практически не возбуждаются при $\lambda_{возб} = 313$ мμ. На рис. 4 сопоставлены спектры люминесценции этих двух типов кристаллов. Можно думать, что различие спектров связано с тем, что в «аномальных» кристаллах ионы Eu^{+++} входят в решетку CaF_2 иным, чем в «нормальных», но также вполне регулярным образом. Относительно большее число линий в спектрах люминесценции и поглощения «аномальных» кристаллов позволяет думать, что поле, действующее на ионы Eu^{+++}, в этом случае менее симметрично. На возможность различных способов образования смешанных кристаллов CaF_2 — YF_3 указывается в [2].

К сожалению, люминесценция «аномальных» кристаллов оказалась совершенно неполяризованной, что не позволило применить для исследования характера ориентации центров в этих кристаллах разработанный люминесцентно-поляризационный метод. Причины удивительного отсутствия поляризации люминесценции в этом случае остаются неясными. Любопытно, что в результате прокалки в открытом тигле растертых «аномальных» кристаллов их спектр становится «нормальным».

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю признательность И. В. Степанову, вырастившему исследованные в настоящей работе монокристаллы. О. В. Соколовой я благодарен за помощь при фотографировании спектров.

Поступило
23 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **26**, 609 (1954). [2] E. Zintl, A. Udgard, Zs. anorg. u allg. Chem., **240**, 150 (1939); J. S. Anderson, Proc. Roy. Soc., A **185**, 69 (1946). [3] А. Е. Ферсман, Геохимия, **1**, Л., 1934, стр. 122 и след. [4] М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., 1953, стр. 411.

* Некоторые наиболее яркие линии «аномального» спектра содержатся в таблицах Четтерджи [4].