

## ПОЛНЫЙ АНТИРЕЗОНАНС В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaF}_2\text{-Dy}$ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

В. А. Архангельская и П. П. Феофилов

Недавно Тэйлор [1] обнаружил, что в низкотемпературных спектрах поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$  и  $\text{CaF}_2\text{-Pr}$ , подвергнутых окрашиванию рентгеновыми лучами, наблюдаются некоторые особенности: на фоне широких полос поглощения центров окраски появляются относительно узкие линии, контур которых имеет вид кривой аномальной дисперсии. В частности, у кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$  на коротковолновом спаде полосы поглощения с максимумом около 530 нм в области 450 нм наблюдались две такие линии. Автор объясняет явление как результат взаимодействия дискретных состояний (иона  $\text{Dy}^{3+}$ ) с непрерывными состояниями (центров окраски), исследованного теоретически в ряде работ применительно к атомам [2] и примесным центрам в кристаллах [3] и получившего название антирезонанса. Аналогичные особенности, наблюдавшиеся в работе [4] при исследовании спектров поглощения кристаллов  $\text{KMgF}_3\text{-V}^{2+}$ , также интерпретировались как результат взаимодействия состояний иона  $\text{V}^{2+}$ , связанных с основным состоянием ( ${}^4A_{2g}$ ) разрешенными ( ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$ ) и запрещенными ( ${}^2E_g$  и  ${}^2T_{2g}$ ) по спину переходами.

В настоящей заметке сообщаются предварительные результаты исследования спектров поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$  (0.2 мол. %), подвергавшихся окрашиванию  $\gamma$ -излучением ( $\text{Co}^{60}$ , 300° К) и последующей термической обработке, приводившей к трансформации центров окраски. При этом, наряду с асимметричными линиями, описанными в [1], удалось наблюдать и другие, в том числе значительно более резко выраженные узкие симметричные провалы в спектрах сплошного поглощения, соответствующие, согласно результатам теоретического рассмотрения [2], полному антирезонансу, т. е. предельно сильному взаимодействию состояний.

Исследованные кристаллы выращивались в относительно плохом вакууме, активатор вводился в виде окисла, в результате чего активаторные центры ( $\text{Dy}^{3+}$ ) в кристаллах обнаруживали спектры люминесценции, характерные для кислородсодержащих центров (спектры типа I по классификации работы [5]).

Облучение кристаллов (дозы  $\approx 10^4 \div 10^5$  р) приводило к появлению фиолетовой окраски, обусловленной широкими полосами поглощения с максимумами около 530 и 375 нм (рис. 1, а). Эти полосы связаны, по-видимому, с образованием парных центров окраски ( $F_2$ -центры), аналогичных исследованным ранее [6], но деформированным вследствие присутствия активирующих редкоземельных ионов, как это следует из данных работы [1].

При охлаждении окрашенных кристаллов до 77° К в спектрах поглощения появлялась узкая асимметричная линия с  $\lambda = 452$  нм, наблюдавшаяся в работе [1], а также некоторые другие. Облучение окрашенных кристаллов нефльтрованным светом ртутной лампы (при 300° К) приводит к их обесцвечиванию, связанному с разрушением центров окраски, однако особенности, описанные в [1], сохраняются даже при уменьшении поглощения в области 530 нм в  $\approx 10$  раз (рис. 1, б). Это обстоятельство ставит под сомнение высказанное в [1] предположение об участии в явлении центров с максимумом полосы поглощения около 530 нм.

С другой стороны, нагревание кристаллов до 150—180° С также приводит к разрушению центров окраски с максимумом поглощения около 530 нм, однако при этом остается полоса поглощения с максимумом около 430 нм, обуславливающая оранжевую окраску прогретых кристаллов (рис. 1, в). При охлаждении до 77° К кристаллов, прошедших такую термообработку, наблюдались чрезвычайно резко выраженные явления антирезонанса, в том числе полного. Особенность, описанная в [1], становилась выраженной менее отчетливо и при длительном прогреве исчезала вовсе. В то же время в широкой области спектра (400—480 нм) возникал ряд особенностей, наиболее существенной из которых представляется узкая ( $\approx 9\text{--}10 \text{ \AA}$ ) симметричная

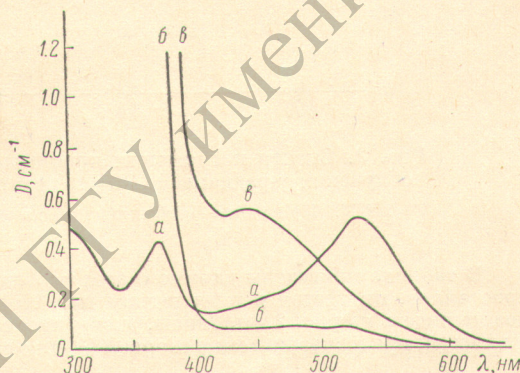


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$  (0.2 мол. %) при 300° К.

а — после облучения  $\gamma$ -радиацией,  $D_p = 10^5$  рентгена;  
б — то же, после облучения светом ртутной лампы;  
в — то же, после нагревания до 170° С.  
Толщина образцов: а и б — 3.7 мм, в — 18.5 мм.

полоса пропускания, возникающая на фоне полосы поглощения и имеющая максимум около 4475 Å (рис. 2). Глубина этого узкого провала в полосе поглощения в ряде случаев достигала 30—40%. Кроме этой симметричной полосы, появляется ряд узких полос с дисперсионным контуром типа, наблюдавшегося в [1] и с зеркально-симметричным контуром. Более глубокое охлаждение (до 4.2° К) не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям в спектрах.

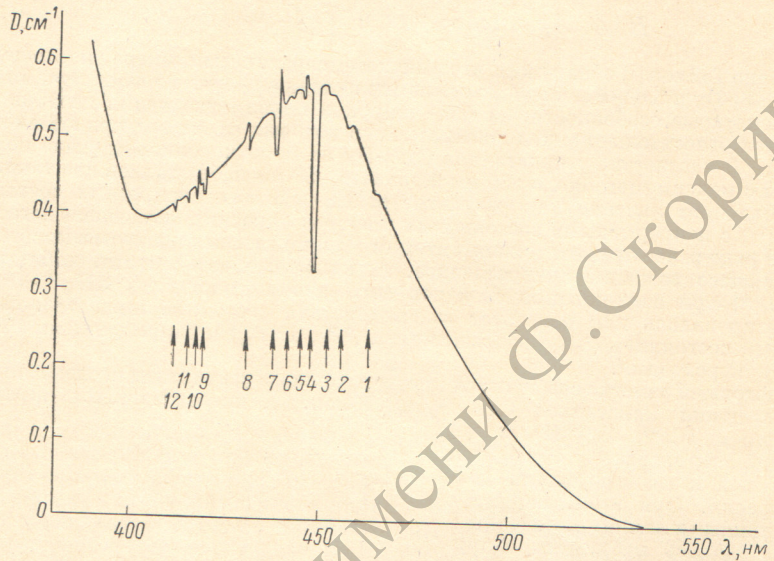


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$  (0.2 мол.%) после облучения  $\gamma$ -радиацией ( $D_p = 10^5$  рентгена) и прогрева при 170° С.  $T = 77^\circ$  К. Нумерация особенностей соответствует приведенной в таблице.

В таблице приведены данные о всех особенностях, наблюдаемых нами в одном из кристаллов, прогретом в течение часа при 170° С: длины волны и типы кривых. Как можно видеть из рис. 2 и таблицы, экспериментально удается наблюдать все типы особенностей, предусматриваемые теорией [2] для различных значений параметра  $q$ , характеризующего силу взаимодействия состояний. Случаю сильного взаимодействия ( $q \ll 1$ ) соответствуют симметричные кривые (тип S), описываемые формулой

$$K = K_0 - \frac{K'}{1 + \epsilon^2}$$

$$\left( \epsilon = \frac{E - E_R}{\Gamma} \right) \text{ — спектральная частота, вы-}$$

раженная в полуширинах линий, соответствующих переходам в дискретные состояния, возмущенные взаимодействием;  $E_R$  — энергия этих состояний). При среднем взаимодействии ( $q = \pm 1$ ) особенности описываются кривыми дисперсионного типа (D)

$$K = K_0 \pm K' \frac{2\epsilon}{1 + \epsilon^2},$$

Особенности в спектрах поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$  с центрами окраски.  $T = 77^\circ$  К

Номер линии	$\lambda$ , Å	Тип антирезонанса
1	4635	$D_-$
2	4558	?
3	4515	$D_+$
4	4475	S
5	4454	$D_+$
6	4411	?
7	4383	$D_-$
8	4298	$D_+$
9	4193	$D_+$
10	4173	$D_+$
11	4144	?
12	4109	?

Примечание. Для ряда особенностей тип антирезонанса не мог быть установлен достоверно.

поглощения. По-видимому, с таким слабым взаимодействием мы встречаемся в тех же кристаллах в случае диспрозиевых активаторных центров определенного типа, характеризующихся узкими линиями поглощения 4204, 4227, 4406, 4416, 4431, 4566 Å и др. Эти линии накладываются на широкую полосу с максимумом около 450 нм, тем не менее, остаются практически неизменными при появлении и исчезновении этой полосы.

причем различным знакам соответствуют зеркально симметричные кривые (типа  $D_+$  и  $D_-$ ). При слабом взаимодействии ( $q \gg 1$ ) имеет место простая аддитивность спектров

Основным вопросом при интерпретации данных по антирезонансу следует считать идентификацию интерферирующих состояний. Из приведенных экспериментальных данных следует, что одним из партнеров взаимодействия являются вибронные состояния центров окраски, характеризующимся полосой с максимумом около 450 нм. Эта полоса, по-видимому, идентична *RO*-полосе, наблюдавшейся в работе [7] у кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$ , окрашенных  $\gamma$ -лучами, и интерпретированной автором как принадлежащей комплексам из иона  $\text{Dy}^{3+}$ , компенсированного ионом  $\text{O}^{2-}$ , и локализованного вблизи дефекта. В этом случае, очевидно, вторым партнером оказывается ион диспрозия, входящий в этот сложный центр. При такой интерпретации, как, впрочем, и при любой другой, привлекающей дискретные состояния иона  $\text{Dy}^{3+}$  в качестве партнера в антирезонансе, возникает трудность, связанная с необходимостью объяснить резкое ослабление явлений при повышении температуры от 77 до 300° К. Ширина линий поглощения  $\text{Dy}^{3+}$  при этом меняется незначительно. Избежать этой трудности можно, предполагая, например, что дискретные состояния, участвующие в антирезонансе, принадлежат собственным центрам окраски. Как известно, в спектрах многих центров окраски наблюдаются узкие бесфонные линии, исчезающие при повышении температуры.

Во всяком случае, вопрос о природе дискретных состояний, участвующих в явлениях антирезонанса в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Dy}$ , нельзя считать решенным однозначно и для его выяснения необходимы дальнейшие исследования.

### Литература

- [1] M. J. Taylor. Phys. Rev. Lett., 23, 405, 1969.
- [2] U. Fano. Phys. Rev., 124, 1866, 1961.
- [3] A. Shibata ni. Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Japan, 25, 335, 1968.
- [4] M. D. Sturge. J. Chem. Phys., 51, 1254, 1969.
- [5] И. В. Степанов, П. П. Феофилов. ДАН СССР, 108, 615, 1956.
- [6] П. П. Феофилов. ДАН СССР, 92, 545, 1953; Г. А. Тищенко, П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 482, 1956.
- [7] F. K. Fong. J. Chem. Phys., 41, 245, 1964.

Поступило в Редакцию 26 января 1970 г.

УДК 535.373.2

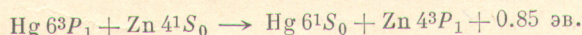
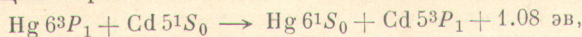
## О ПЕРЕДАЧЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СМЕСЕЙ $\text{Hg-Cd}$ И $\text{Hg-Zn}$

Э. К. Краулина, М. Г. Арман, С. Я. Лиена, Ю. А. Силинь и У. В. Янсон

В работах [1, 2] было указано на то, что передача энергии возбуждения в сенсibilизированной флуоресценции смесей  $\text{Hg-Cd}$  и  $\text{Hg-Zn}$  происходит, вероятно, не за счет атомарных ударов второго рода, а в результате более сложного процесса, связанного с молекулярными образованиями.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований ширины спектральных линий  $\text{Cd}$  326.1 нм и  $\text{Zn}$  307.6 нм и дано сравнение длительности послесвечения линии  $\text{Cd}$  326.1 нм при резонансной и сенсibilизированной флуоресценции.

Если предположить, что переход в состояния  $\text{Cd}5^3P_1$  и  $\text{Zn}4^3P_1$  при сенсibilизированной флуоресценции смесей  $\text{Hg-Cd}$  и  $\text{Hg-Zn}$  происходит за счет чисто атомарных однократных ударов второго рода с  $\text{Hg}^3P_1$ , то такой процесс схематически можно записать следующим образом:



Так как уровень  $\text{Hg } 6^3P_1$  лежит соответственно на 1.08 и 0.85 эв выше уровней  $\text{Cd}5^3P_1$  и  $\text{Zn } 4^3P_1$ , то при переносе энергии возбуждения ударами второго рода избыточная потенциальная энергия должна распределиться между соударяющимися атомами в виде кинетической энергии. При этом должен выполняться закон сохранения энергии и импульса [3]. Таким образом, атомы ртути и кадмия, а также ртути и цинка после соударения должны получить дополнительную скорость и спектральные линии  $\text{Cd}$  326.1 нм и  $\text{Zn}$  307.6 нм в сенсibilизированной флуоресценции должны быть расширены.