

- [5] М. Д. Галанин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова. Письма ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [6] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 35, 234, 1973.
- [7] Л. И. Буров, В. М. Крылов, А. М. Саржевский, А. Н. Севченко. ДАН БССР, 21, 889, 1977.
- [8] А. И. Бутько, Е. С. Воропай, И. И. Жолнеревич, В. А. Саечников, А. М. Саржевский. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 1978.
- [9] К. И. Рудик. Изв. вузов, физика, 12, 53, 1967.
- [10] Л. Г. Пикулик, К. И. Рудик, М. Я. Костко. Ж. прикл. спектр., 9, 132, 1968.
- [11] С. Herzberg, E. Z. Teller. Phys. Chem., 1321, 410, 1933.
- [12] М. В. Приютов, С. К. Потапов. Опт. и спектр., 35, 955, 1973.
- [13] Е. С. Воропай, И. И. Жолнеревич, А. М. Саржевский. Ж. прикл. спектр., 19, 730, 1973.

Поступило в Редакцию 4 апреля 1979 г.

УДК 538.69 : 539.124 : 548.0

## ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЭПР ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ТРИГОНАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ $Dy^{3+}$ В КРИСТАЛЛЕ $CaF_2$

С. А. Казанский

Расчеты  $g$ -фактора нижнего крамерсова дублета иона  $Dy^{3+}$  (на месте  $Ca^{2+}$ ) в тригональном кристаллическом поле иона кислорода  $O^{2-}$ , замещающего один из восьми ионов  $F^-$  ближайшего окружения катиона в кубическом кристалле  $CaF_2$ , были выполнены в работе [1]. Полученное значение  $g_{\parallel} = 19.7$  ( $g_{\perp} \sim 0$ ) близко к предельному  $g \sim 20$ , которое можно ожидать для терма  ${}^6H_{1/2}$  конфигурации  $4f^9$  иона  $Dy^{3+}$ . При исследовании спектров ЭПР кристаллов  $CaF_2-Dy$  [2], в том числе кислородосодержащих [3], наблюдались сигналы, соответствующие  $g_{\parallel}$  не более  $\sim 16$ . Было высказано предположение [3], что кислородные центры  $Dy^{3+}-O^{2-}$  не проявляются в спектре ЭПР вследствие малости  $g_{\perp} \sim 0$ . Интерес к изучению центров  $Dy^{3+}-O^{2-}$  вызван тем, что эти центры, по-видимому, входят в состав сложных центров окраски с нетривиальными свойствами [3, 4], а также обладают интересной особенностью: гигантским временем спинрешеточной релаксации [5]  $\tau_1 \sim 10^3 \div 10^4$  с в магнитных полях порядка нескольких кГс. В настоящей заметке сообщается об исследовании спектра ЭПР центров  $Dy^{3+}-O^{2-}$  методом оптического детектирования по магнитному циркулярному дихроизму (МЦД) в области наиболее интенсивной линии  $\lambda = 4431 \text{ \AA}$  в группе из трех линий поглощения  $\lambda = 4406, 4416, 4431 \text{ \AA}$  этих центров.

При  $T = 1.8 \text{ К}$  изучались ориентированные образцы  $CaF_2-Dy$  (0.2 мол. %) размером  $\sim 2 \times 2 \times 2$  мм, установленные в цилиндрический резонатор восьмимиллиметрового диапазона  $TE_{011}$ ,  $Q \sim 5000$ , с отверстиями для прохождения пучка зондирующего света. Резонатор помещался внутри сверхпроводящего соленоида. В качестве монохроматора использовался спектрометр ДФС-12 ( $\Delta\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ ), источником света служила ксеноновая лампа ДКСШ-200. МЦД измерялся с помощью кварцевого модулятора поляризации света  $\pm \lambda/4$ , работающего на частоте  $\sim 50 \text{ кГц}$  [6]. Более подробно описание методики измерения приведено в [4].

Эксперимент ставился следующим образом. Кристалл выдерживался несколько минут в поле  $H_0 \sim 10 \text{ кГс}$  (заселение нижнего зеемановского подуровня иона  $Dy^{3+}$ , затем, при включенной СВЧ мощности (мощность, рассеиваемая в резонаторе, могла плавно изменяться аттенуатором в пределах  $P_e = 10 \div 450 \text{ мВт}$ ) сканировалось магнитное поле  $10 \rightarrow 0 \text{ кГс}$  со

скоростью  $v=0.1 \div 0.2$  кГс/мин. Регистрировался сигнал МЦД:  $\Delta x$  в области линии поглощения  $\lambda=4431 \text{ \AA}$  центров  $Du^{3+}-O^{2-}$ . При резонансном значении  $H_0$  в зависимости  $\Delta x(H)$  наблюдались ступени (рис. 1), соответствующие дезориентации части спинов РЗ ионов. Заметим, что такой вид сигнала ЭПР при оптическом детектировании по МЦД представляется

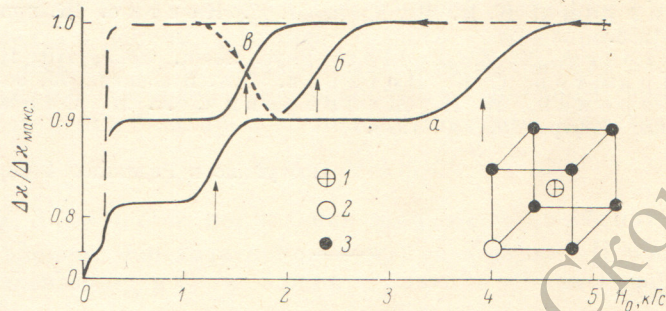


Рис. 1. Сплошными линиями представлена зависимость  $\Delta x(H)$  при  $P_e=450$  мВт и сканировании магнитного поля  $5 \rightarrow 0$  кГс со скоростью  $v \sim 0.2$  кГс/мин.

Ориентация магнитного поля:  $a - H_0 \parallel C_3$ ,  $b - H_0 \parallel C_1$ ,  $c - H_0 \parallel C_2$ . Точками представлена та же зависимость  $\Delta x(H)$  при  $H_0 \parallel C_2$ , но при сканировании в сторону увеличения магнитного поля  $1 \rightarrow 5$  кГс. Штриховые линии соответствуют зависимости  $\Delta x(H)$  при  $P_e=0$ . Указаны резонансные значения поля  $H_0$  для разных ориентаций. В модели центра  $Du^{3+}-O^{2-}$ : 1 —  $Du^{3+}$ ; 2 —  $O^{2-}$ ; 3 —  $F^-$ .

естественным в том случае, когда время спин-решеточной релаксации парамагнитной примеси намного превышает время прохождения через резонанс. Для более точного определения резонансного значения поля  $H_0$  проводились также эксперименты с прохождением через резонанс при увеличении магнитного поля. Для этого кристалл снова выдерживался в поле 10 кГс, затем магнитное поле уменьшалось до  $\sim 1$  кГс, включалась СВЧ мощность и производилось сканирование  $1 \rightarrow 10$  кГс (рис. 1).

Анализ четкой ориентационной зависимости резонансного поля  $H_0$  подтверждает предположение об ориентации главной оси  $g$ -тензора центров  $Du^{3+}-O^{2-}$  вдоль оси  $C_3$  кристалла, причем  $g_{\parallel} = 19.4 \pm 0.4$ . Оценки величины  $g_{\perp}$  могут быть сделаны на основании анализа интенсивности сигналов ЭПР с оптическим детектированием:

$$W = \frac{\pi}{8h} \beta \frac{g_{\perp}^2}{g_{\parallel}} \frac{H_{\perp}^2}{v_{\parallel}}, \quad \text{где } W \text{ — часть ионов}$$

$Du^{3+}$ , спин которых переориентируется под действием компоненты  $H_{\perp}$  высокочастотного поля  $H_1$  ( $H_1 \perp H_0$  и  $g_{\perp} \ll g_{\parallel}$ ):

$$H_{\perp}^2 = H_1^2 \left( \frac{\sin^2 \eta}{\cos^2 \theta} + \cos^2 \eta \right), \quad \text{где } \theta \text{ — угол}$$

между главной осью  $g$ -тензора  $g_{\parallel}$  (ось  $z$ )

и  $H_0$ ;  $\eta$  — угол между  $H_1$  и нормалью к плоскости  $(z, H_0)$  [8]. Кроме того,  $v_{\parallel}$  — скорость сканирования проекции постоянного магнитного поля на ось центра,  $\beta$  — магнетон Бора. Для  $H_0 \parallel C_4$ ,  $H_1 \parallel C_2$  ( $H_0 \perp H_1$ ):  $W = 0.1$  при  $P_e = 450$  мВт, что соответствует (среднему полю в резонаторе  $\overline{H_{1c}^2} = 1.45 \text{ Гс}^2$ , в центре резонатора для  $a/d = 6/7$   $\overline{H_{1s_0}^2} = 11.9 \text{ Гс}^2$ , и полю в образце конечных размеров при  $\epsilon \sim 6\epsilon_0$  [7])  $\overline{H_1^2} \sim 40 \text{ Гс}^2$ . Усредненное значение  $\overline{H_{1\perp}^2}$  для четырех групп

центров с разными  $\eta_i, \theta_i$ :  $\overline{H_{1L}^2} = 40 \left[ \frac{1}{4} (1 + 3 + 3 + 1) \right] = 80 \text{ Гс}^2$ .  $v_{\parallel} = v \cos(C_4, C_3) = 2.14 \text{ Гс/с.}^1$

Отсюда  $g_{\perp} = 1.2 \cdot 10^{-4} \pm 50\%$ . Полученное значение  $g_{\perp}$ , по-видимому, исключает возможность наблюдения тригональных центров  $\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-}$  в спектрометрах ЭПР [3]. Отметим, что оценка  $g_{\perp}$  при оптическом детектировании ЭПР не требует знания фактической концентрации исследуемых центров.

Обращает на себя внимание большая ширина линий ЭПР центров  $\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-}$  ( $\sim 400 \text{ Гс}$  в ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_3$ ). Эта ширина, по-видимому, обязана сверхтонкому взаимодействию ядерных моментов  $I=5/2$  изотопов  $^{161}\text{Dy}$  (распространенность 19% [8]) и  $^{163}\text{Dy}$  (24.9%) с магнитным моментом основного состояния  $\text{Dy}^{3+}$ . При этом неоднородное уширение, связанное с наличием в кристалле большого количества парамагнитной примеси ( $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), может быть ответственно за неразличимость отдельных линий сверхтонкой структуры. На рис. 2 представлены экспериментальные контур линии ЭПР в ориентации  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{C}_3$  и рассчитанный в предположении природного содержания нечетных изотопов и неразличимости отдельных линий сверхтонкой структуры в изученном кристалле  $\text{CaF}_2(\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-})$  с использованием констант сверхтонкого взаимодействия  $^{161}\text{A}_J = -109.5$  и  $^{163}\text{A}_J = 152.4 \text{ МГц}$ , причем  $g_J(\text{Dy}^{3+}) = 4/3$  [8].

#### Литература

- [1] М. В. Еремич, Р. К. Лукс, А. Л. Столов. ФТТ, 12, 3473, 1970.
- [2] R. W. Bierig, M. J. Weber. Phys. Rev., 132, 164, 1963.
- [3] Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, А. О. Рыбалтовский. ФТТ, 7, 3234, 1965.
- [4] С. А. Казанский. Опт. и спектр., 48, в. 5, 1980.
- [5] В. С. Запасский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 31, 850, 1971.
- [6] S. N. Jaspersen, S. E. Schnatterly. Rev. Sci. Instrum., 40, 761, 1969.
- [7] Ch. P. Poole. Electron Spin Resonance. Interscience Publ., John Wiley and Sons, N. Y., L., Sydney, 1967; перевод: Ч. Н. ул. Техника ЭПР спектроскопии, 170, 177. «Мир», М., 1970.
- [8] A. Abragam, B. Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford, 1970; перевод: А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, 333, 335. «Мир», М., 1972.

Поступило в Редакцию 9 апреля 1979 г.

УДК 535.37 : 548.0

### ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕНТРА ИНФРАКРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЛМАЗА

Е. Ф. Мартынович и В. М. Сапожников

Некоторые образцы алмаза обладают инфракрасной люминесценцией, характерный спектр которой показан на рисунке. Линия чисто электронного перехода 1.56 эВ сопровождается колебательным фоном, структура которого указывает на наличие преимущественного взаимодействия перехода с фононной модой  $\hbar\omega = 0.07 \text{ эВ}$ . Учитывая это, интерпретацию спектра можно провести на основе модели Хуанга—Риса [1], включающей взаимодействие электронов лишь с указанной модой, которая может принадлежать ветви  $\Lambda_3$  (А) дисперсионных кривых алмаза [2]. В соответствии с названной моделью в низкотемпературном пределе ( $\hbar\omega \gg kT$ , где

<sup>1</sup> При  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{C}_4, z \parallel \mathbf{C}_3$  все центры  $\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-}$  вносят одинаковый вклад в величину МЦД.