

800, 870 и 950 нм. Расстояния от коротковолнового края спектра² до этих групп линий хорошо согласуются с положением термов 7F_J , определенным из спектров люминесценции EuAlO_3 , снятых при 4.2° К, когда это свечение сильно разгорается.³ Это позволяет однозначно отождествить наблюдаемые группы линий с излучательными переходами между уровнем 2E иона Mn^{4+} и термами основного мультиплета 7F_J иона Eu^{3+} , причем они интерпретируются как переходы на термы 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 и 7F_5 соответственно. Переход на терм 7F_1 попадает в область интенсивного собственного свечения Mn^{4+} и не мог быть уверенно идентифицирован. В то же время весьма вероятно, что некоторые из линий в области 710 ÷ 720 нм соответствуют этому переходу. Относительная интенсивность групп линий быстро падает в длинноволновую сторону, и переход на терм 7F_6 обнаружить не удалось.

Комбинационная люминесценция Mn^{4+} наблюдалась нами в широком интервале температур (4.2 ÷ 300° К). При 4.2° К она становится значительно более отчетливой за счет как сужения спектральных линий, так существенного ослабления непрерывного фона.

Термин комбинационная люминесценция был предложен [1] в связи с возможностью рассматривать явление как электронное комбинационное рассеяние, эффективное поперечное сечение которого существенно увеличено за счет взаимодействия рассеивающего иона с другим ионом, имеющим реальное возбужденное состояние с энергией, близкой к энергии рассеиваемого кванта. Возможны, однако, и другие в сущности эквивалентные подходы к явлению. Так, например, можно рассматривать пару взаимодействующих ионов как единую молекулярную систему, энергетические состояния которой представляют собой суперпозицию состояний изолированных ионов, сохраняющих номенклатуру квантовых LS -состояний (слабое взаимодействие). Можно также, как это сделано в работах [2-5] и недавней теоретической работе [9], рассматривать процесс как одновременное изменение квантовых состояний взаимодействующих частиц, причем энергия одной частицы уменьшается, а другой увеличивается, и разность энергии излучается (поглощается) в виде светового кванта («перенос с излучением»).

Искренне благодарю А. К. Трофимова, изготовившего исследованный люминофор, и Г. А. Мокееву, С. А. Казанского и особенно Л. Г. Морозову, помогавших при регистрации спектров.

Литература

- [1] П. П. Феофилов. Опт.-механич. промышл., № 12, 62, 1968; В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 135. Изд. «Наука», М., 1970.
- [2] J. P. van der Ziel, L. G. Van Uitert. Phys. Rev. Lett., 21, 1334, 1968; Phys. Rev., 180, 343, 1969.
- [3] J. P. van der Ziel, L. G. Van Uitert, Phys. Rev., 186, 332, 1969.
- [4] J. P. van der Ziel, J. of Luminescence, 1-2, 807, 1970.
- [5] J. P. van der Ziel, L. G. Van Uitert. Solid State Comm., 7, 819, 1969.
- [6] П. П. Феофилов, А. К. Трофимов. Опт. и спектр., 27, 538, 1969.
- [7] А. К. Трофимов, П. П. Феофилов. Тез. докл. III Симпозиума по спектроскопии активированных кристаллов, 49, Л., 1970.
- [8] З. Н. Зонн, В. А. Иоффе, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 19, 973, 1965.
- [9] M. Altarelli, D. L. Dexter, Opt. Communications, 2, 36, 1970.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1971 г.

УДК 538.61 : 548.0

МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ГИГАНТСКИХ ВРЕМЕН СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. С. Запасский и П. П. Феофилов

Исследуя магнитный циркулярный дихроизм (МЦД) в кристаллах, активированных редкоземельными ионами, мы обнаружили, что в некоторых случаях релаксация ориентированной спин-системы осуществляется за времена, составляющие десятки и

² Положение слабой бесфонной линии ${}^2E-{}^4A_2$, расположенной около 695—700 нм, достоверно определить не удалось.

³ Структура групп линий в спектрах люминесценции EuAlO_3 , полученных нами, несколько отличается от приведенной в [2].

сотни минут, т. е. превышающие на много порядков типичные времена спин-решеточной релаксации, измеряемые методом ЭПР.

Объектом исследования служили монокристаллы флюорита (CaF_2), содержащие 0.2 мол. % Dy_2O_3 . Спектры люминесценции кристаллов соответствуют спектрам типа I (по классификации работы [1]), т. е. активаторные центры представляют собой ионы Dy^{3+} , избыточный заряд которых компенсирован ионами O^{2-} , замещающими ионы F⁻ в ближайшей анионной сфере.

Измерение МЦД осуществлялось по методике сильнохроматической фазовой пластинки [2]. Постоянная времени регистрирующего устройства определялась в основном скоростью отработки сигнала рассогласования и составляла 5–10 сек. Образец помещался внутри сверхпроводящего соленоида, погруженного в жидкий гелий. Соленоид был разомкнут и питался от внешнего источника. Это исключало возможность перевода его на короткозамкнутый режим, но позволяло достаточно быстро изменять как величину, так и направление тока.

В спектре МЦД, полученном в стационарных условиях, наблюдался ряд линий ($\lambda=454.2, 443.0, 441.7, 440.6$ нм и др.), соответствующих линиям в спектре поглощения кристалла и связанным с переходами ${}^6H_{15/2} - {}^4I_{15/2}$ в ионе Dy^{3+} . Спектр МЦД всех линий воспроизводил по форме спектр поглощения, что свидетельствует о парамагнитном характере МЦД. Зеемановские компоненты линий из-за недостаточного разрешения спектрального прибора не наблюдались.

После включения магнитного поля стационарное значение МЦД достигалось за времена, сильно зависящие от величины поля (H) и составлявшие минуты и десятки минут. При быстром выключении поля или его инверсии наблюдалось скачкообразное уменьшение величины МЦД (составлявшее 30 ÷ 40% от абсолютной величины дихроизма), а затем медленная релаксация к стационарному значению, однозначно определяемому величиной действующего поля и не зависящему от предыстории образца. Скорость этой медленной релаксации, как и при включении поля, определялась только абсолютной величиной поля. На рисунке приведены экспериментальные кривые медленной релаксации МЦД при различных значениях магнитного поля. Кинетика медленной релаксации МЦД хорошо описывается экспонентой

$$D = D_0 \exp[-t/\tau(H)] + D_{\text{стат.}} \{1 - \exp[-t/\tau(H)]\},$$

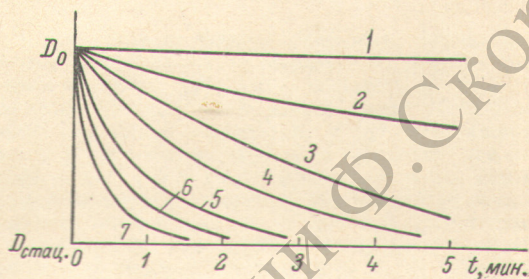
где $\tau(H)$ — быстро спадающая функция магнитного поля. При $H=0$ релаксация становится столь медленной, что ее практически не удается заметить. На основании проведенных экспериментов можно сделать только оценку нижнего предела времени релаксации

$$\tau|_{H=0} \geq 3 \cdot 10^2 \text{ мин.}$$

Анализируя зависимость стационарных значений МЦД от величины магнитного поля [$D_{\text{стат.}} = f(H)$], можно было определить величину магнитного расщепления основного состояния иона Dy^{3+} в предположении, что оно представляет собой уединенный крамеров дублет. Расщепление оказалось равным $(0.7 \pm 0.1) \text{ см}^{-1}/\text{кэ}$. Это соответствует значению g -фактора основного состояния (15 ± 2) , что хорошо согласуется с экспериментальным значением g_1 , определенным методом ЭПР ($g_1 = 16 \pm 1$) [3].

Поскольку МЦД имеет в исследованных кристаллах отчетливо парамагнитный характер, т. е. связан с вымораживанием зеемановских компонент основного штарковского подуровня мультиплета ${}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} , релаксация МЦД соответствует процессу спиновой релаксации, протекавшему в исследованной системе аномально медленно. В отсутствие внешнего магнитного поля ориентация спиновой системы сохранялась многие часы, а в малых магнитных полях ($H \leq 3$ кэ) отрицательная температура спиновой системы поддерживалась в течение десятков и сотен минут.

К сожалению, штарковская структура основного мультиплета ${}^6H_{15/2}$ тригональных центров Dy^{3+} в CaF_2 изучена плохо, поэтому сделать оценку скорости релаксации для основного крамерова дублета не представляется возможным. Однако обнаруженные гигантские времена спиновой релаксации, а также характер зависимости $\tau(H)$ позволяют предположить, что релаксация в этом случае определяется исключительно прямыми фононными процессами, а двухступенчатые орбаховские и (или) рамановские процессы сказываются лишь при очень малых магнитных полях, приводя к отличной



Экспериментальные кривые релаксации МЦД при различных значениях магнитного поля.
1 — 0, 2 — 4, 3 — 6, 4 — 6, 5 — 7, 6 — 8, 7 — 9 кэ.

от нуля скорости релаксации при $H=0$. Слабое спин-фононное взаимодействие определяется, видимо, спецификой энергетической структуры основного мультиплета и сильной анизотропией g -фактора основного состояния ($g_{\perp}=0$).

Литература

- [1] И. В. Степанов, П. П. Феофилов. ДАН СССР, 108, 615, 1956.
- [2] В. С. Запасский. Опт. и спектр., 31, 291, 1971.
- [3] R. W. Bierig, M. J. Weber. Phys. Rev., 132, 164, 1963.

Поступило в Редакцию 25 июня 1971 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны