

СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАК ПРИЧИНА СНЯТИЯ ЗАПРЕТА С БЕСФОНОННОГО ПЕРЕХОДА В ПРИМЕСНОМ ЦЕНТРЕ

А.Ф.Эллерсез, А.И.Лайсаар, А.М.А.Опер

Путем исследования влияния изотопического состава активатора на интенсивность бесфононной линии в полосе излучения фосфора $\text{CaS} - \text{Pb}^{2+}$, отвечающей сильно запрещенному переходу ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$, впервые показано, что эта линия возникает благодаря сверхтонкому взаимодействию в примесном центре.

Обычное проявление сверхтонкого взаимодействия в оптических спектрах — расщепление спектральных линий. Этот эффект хорошо изучен для свободных атомов, а также наблюдался для некоторых редкоземельных ионов в кристаллах [1]. В последнее время сверхтонкое взаимодействие (СТВ) в примесных центрах, т.е. взаимодействие между оптическими электронами и ядерным спином примесного иона, привлекается для объяснения некоторых тонкостей в оптических спектрах ртутеподобных ионов (ионы с двумя внешними s -электронами) в щелочногалогенидных кристаллах. Так, в работах [2, 3] наличие длительной компоненты в затухании люминесценции ($\tau \approx 0,2 - 3$ мсек) объясняется СТВ, что, однако, не подтвердилось в эксперименте [4]. Имеются также попытки привлечь СТВ при объяснении степени поляризации излучения этих центров [5]. Влияние ядерного спина на поляризацию излучения примеси теоретически рассмотрено в работе [6].

В данной работе на примере ионов Pb^{2+} в CaS удалось экспериментально доказать, что бесфононная линия (БФЛ) в электронно-колебательном спектре запрещенного перехода появляется благодаря СТВ в примесном центре. На наш взгляд, этот результат имеет более общее значение, поскольку он, по-видимому впервые, показывает, что 1) СТВ может проявляться в оптическом спектре ртутеподобных ионов и 2) СТВ может быть причиной снятия запрета с бесфононного перехода в примесном центре.

Для ртутеподобных ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} в кубических кристаллах оксидов и сульфидов щелочноземельных металлов наблюдаются разрешенный переход ${}^3T_{1u} \leftrightarrow {}^1A_{1g}$ (переход ${}^3P_1 \leftrightarrow {}^1S_0$ в свободном ионе) и сильно запрещенный переход ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ (${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$) с τ порядка 10^{-3} сек. Исследованиями колебательной структуры спектров при 4,2 К было показано [7, 8], что последний переход становится разрешенным благодаря смешиванию ${}^3A'_{1u}$ и ${}^3T_{1u}$ уровней кристаллическими колебаниями T_{1g} типа. Наличие БФЛ в этой полосе излучения нельзя связать с электрон-фононным взаимодействием [7, 8]. Нами [7] было высказано предположение, что БФЛ в спектре перехода ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ появляется вследствие смешивания ${}^3A_{1u}$ и ${}^3T_{1u}$ уровней магнитным полем примесного ядра. Целью настоящей работы была прямая проверка этого предположения.

Эксперименты были проведены для ионов Pb^{2+} в CaS . Природный свинец состоит из четырех стабильных изотопов, среди которых лишь ^{207}Pb имеет отличный от нуля ядерный спин ($1/2$) и магнитный момент ($+0,5895 \mu_N$) [9]. Если появление БФЛ в полосе люминесценции, отвечающей переходу $^3A_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$, связано с СТВ, то интенсивность БФЛ должна возрастать линейно с увеличением процентного содержания изотопа ^{207}Pb в активаторе (n).

Т а б л и ц а 1

Номер образца $\text{CaS} - \text{Pb}$	^{208}Pb	^{207}Pb	^{206}Pb	^{204}Pb
1	99,8	0	0,2	0
2	52,3	22,6	23,6	1,48
3	—	50,0	50,0	—
4	—	75,0	25,0	—
5	0,7	98,8	0,5	0

По методике [10] было синтезировано пять образцов $\text{CaS} - \text{Pb}^{2+}$ с различным процентным содержанием изотопов свинца в активаторной соли PbSO_4 (см. табл. 1). В порошок CaS вводились изотопы ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb в различных пропорциях, причем образец №2 имел естественный [9] изотопный состав активатора. Спектры излучения фосфоров измерялись при 4,2 К на спектрометре ДФС-24 с разрешением $\sim 2 \text{ см}^{-1}$.

При коротковолновом возбуждении [11] в спектре излучения $\text{CaS} - \text{Pb}^{2+}$ наблюдается лишь запрещенный переход $^3A_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$. Спектр состоит (см. рис.1) из слабой БФЛ и фоновной крыла (ФК), которое начинается с однофононной части, обусловленной колебаниями решетки T_{1g} типа; далее следует многофононная часть ФК, обусловленная повторениями однофононной части ФК по A_{1g} колебаниям.

Определим нормированную интенсивность БФЛ (I) как отношение пиковой интенсивности БФЛ к интенсивности первого максимума в однофононной части ФК (при $\lambda = 359,7 \text{ нм}$), которая в наших измерениях не зависела от изотопного состава активатора. Если, далее, обозначить нормированную интенсивность БФЛ для $\text{CaS} - ^{207}\text{Pb}$ (100%) как I' , то можно записать ожидаемую линейную зависимость в виде $I/I' = n/100$. Как видно из рис.2, эта зависимость хорошо выполняется на опыте. Таким образом, эксперимент показывает, что бесфононный переход $^3A_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ в $\text{CaS} - \text{Pb}^{2+}$ можно объяснить эффектом СТВ в примесном центре.

Распространяется ли этот вывод и на другие системы с аналогичным спектром излучения? В табл. 2 приведены следующие величины: τ — время жизни $^3A_{1u}$ состояния при 70 К [11]; s — отношение площади под БФЛ к площади однофононной части ФК при 4,2 К для естественного изо-

топного состава активатора; w — вероятность бесфононного перехода ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$. Величина w оценивалась по соотношению $w = s/0,226 r$ для Pb^{2+} -центров и $w = s/r$ для Bi^{3+} -центров (природный висмут состоит лишь из одного стабильного изотопа ${}^{209}Bi$ с ядерным спином $9/2$ и магнитным моментом $+4,080 \mu_N$ [9]).

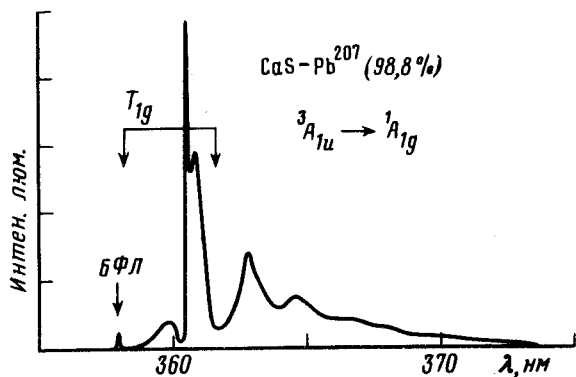


Рис. 1

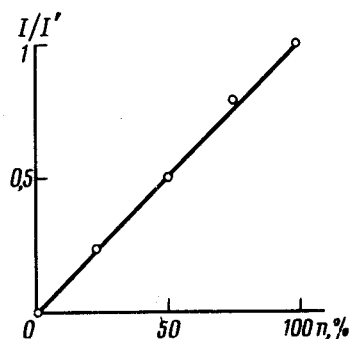


Рис. 2

Рис.1. Спектр излучения для сильно запрещенного перехода ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ в $CaS - Pb^{2+}$ (образец №5) при $T = 4,2$ К и возбуждении светом $\lambda = 267,5$ нм. БФЛ — бесфононная линия; T_{1g} — однофононная часть фонового крыла, обусловленная T_{1g} колебаниями

Рис.2. Зависимость величины I/I' от процентного содержания n изотопа ${}^{207}Pb$ в активаторе. I — нормированная интенсивность БФЛ для образца с произвольным содержанием ${}^{207}Pb$; I' — нормированная интенсивность БФЛ при 100% содержании ${}^{207}Pb$. Прямая линия — ожидаемая зависимость; точки — экспериментальные значения

Т а б л и ц а 2

Образец	τ , мсек	s	w , s^{-1}
CaS — Pb	1	1/680	6,5
CaS — Bi	3	1/37	9,0
CaO — Pb	2	1/460	4,8
CaO — Bi	3,5	1/25	11,4
SrO — Pb	3	1/790	1,9
SrO — Bi	3,5	1/32	8,9

Из табл. 2 видно, что вероятность бесфононных переходов для Pb^{2+} -центров в различных основаниях имеет одинаковый порядок величины. Поэтому наличие БФЛ для Pb^{2+} -центров в других кристаллах можно также объяснить СТВ. Для Bi^{3+} -центров значения w несколько больше, чем для Pb^{2+} -центров в тех же основаниях. Поскольку ядерный спин

висмута также больше, то мы полагаем, что и для Bi^{3+} -центров наличие БФЛ обусловлено СТВ.

В заключение выражаем благодарность Г.С.Завту за ценные замечания при обсуждении работы.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11 ноября 1980 г.

Литература

- [1] G.H.Dieke. Physica, **33**, 212, 1967.
 - [2] M.P.Fontana, G.Viliani, M.Bacci, A.Ranfagni. Solid State Comm., **18**, 1615, 1976.
 - [3] Y.Merle d'Aubigné, Le Si Dang. Phys. Rev. Lett., **43**, 1023, 1979.
 - [4] V.Hizhnyakov, K.Kalder, V.Mihkelsoo, H.Niedraßis. Phys. Stat. Sol. (b). **101**, 431, 1980.
 - [5] A.Wasiela, Y.Merle d'Aubigné, R.Romestain. J.Phys., C: Solid St. Phys., **13**, 3057, 1980.
 - [6] V.V.Hizhnyakov. Phys. Stat. Sol. (b), **51**, K47, 1972.
 - [7] G.S.Zavt, A.F.Ellervee. Phys. Stat. Sol. (b), **94**, 757, 1979.
 - [8] A.E.Hughes, G.P.Pells, Phys. Stat. Sol. (b), **71**, 707, 1975.
 - [9] О.Ф.Немец, Ю.В.Гофман. Справочник по ядерной физике, Киев, изд. Наукова думка, 1975, гл.1.
 - [10] А.Ф.Эллервее. Труды ИФ АН ЭССР, **44**, 184, 1975.
 - [11] А.Ф.Эллервее. Phys. Stat. Sol. (b), **82**, 91, 1977.
-