

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ M -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF И NaF

I. ИЗМЕРЕНИЕ И АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МОМЕНТОВ

В. А. Крылов, В. Н. Медведев и К. Ю. Фридланд

Исследовано влияние внешнего электрического поля на электронно-колебательные полосы поглощения 440 и 500 нм в γ -облученных кристаллах LiF и NaF. Наблюдавшееся изменение коэффициента поглощения связывается с квадратичными по полю сдвигом центра тяжести и уширением M -полосы.

Эффект Штарка в области полос поглощения M -центров в щелочно-галлоидных кристаллах исследовался в [1-4] и был обнаружен в [2-4] с помощью методики измерений «дифференциальных спектров»

$$\Delta K(\nu) = K_{\mathcal{E}}(\nu) - K(\nu) \quad (1)$$

в переменном электрическом поле ($K_{\mathcal{E}}(\nu)$ и $K(\nu)$ в (1) — спектральный коэффициент поглощения кристалла в поле и без поля). Наблюдавшийся в области M -полосы спектр $\Delta K(\nu)$ в [2, 4] интерпретировался при учете только чисто электронных квадратичных эффектов изменения интенсивностей и «жесткого» сдвига полос M -центра, взаимодействующих между собой во внешнем электрическом поле. В [3] для объяснения особенностей формы спектра $\Delta K(\nu)$ привлекался электронно-колебательный механизм изменения формы (уширения) M -полосы.

В настоящей работе завершены начатые в [3] исследования влияния внешнего электрического поля на спектры γ -облученных кристаллов LiF и NaF в области соответственно 440 и 500 нм, где расположены полосы поглощения M -центров, отвечающие переходу $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ [5]. Экспериментальные спектры $\Delta K(\nu)$ обработаны с помощью метода моментов. При этом получены параметры, характеризующие изменение спектра $K(\nu)$ в поле.

Измерение спектров $\Delta K(\nu)$ проводилось с помощью стандартной дифференциальной методики [6] в переменном электрическом поле $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos 2\pi ft$ на частоте $2f$. Спектры $\Delta K(\nu)$ исследовались при различных направлениях внешнего электрического поля \mathcal{E} и поляризации света E в кристалле ($\mathcal{E} \parallel [001]$, $E \parallel [001]$ и $E \parallel [010]$, а также $\mathcal{E} \parallel [110]$, $E \parallel [110]$, $E \parallel [1\bar{1}0]$ и $E \parallel [001]$). Образцы размером $10 \times 3 \times 0.7$ мм³ с длиной оптического пути ~ 3 мм облучались на γ -источнике Co^{60} при комнатной температуре дозой $\sim 5 \cdot 10^6$ Р. При этом безразмерный коэффициент поглощения $K(\nu) = \ln J_0(\nu)/J(\nu)$ в максимуме полос $K(\nu)$ (при $\nu = \nu_0$) был $K(\nu_0) \approx 1 - 1.5$ ($J_0(\nu)$ и $J(\nu)$ — интенсивности падающего на образец и прошедшего через образец света).

Для выяснения возможной роли наложения полосы поглощения F_3^+ -центров, которая, как известно [7], перекрывается с M -полосой, проводились измерения на образцах с различным относительным содержанием F_3^+ - и M -центров. На рис. 1 представлены полосы поглощения, люминесценции и спектры $\Delta K(\nu)$ кристалла NaF, исследовавшегося не-

посредственно после γ -облучения, и аналогичные спектры того же образца, выдержанного на свету при комнатной температуре (при этом разрушались M -центры). Видно, что одновременно с ослаблением M -полосы (коротковолнового участка полосы поглощения 500 нм [8]) и ослаблением люминесценции M -центров ($\lambda=660$ нм) происходит уменьшение амплитуды спектра $\Delta K(\nu)$. В кристаллах LiF при прогреве образца ($T=200^\circ\text{C}$) уменьшалась относительная (по сравнению с M -центрами) концентрация F_3^+ -центров [9]. При этом заметных изменений амплитуды $\Delta K(\nu)$ мы не

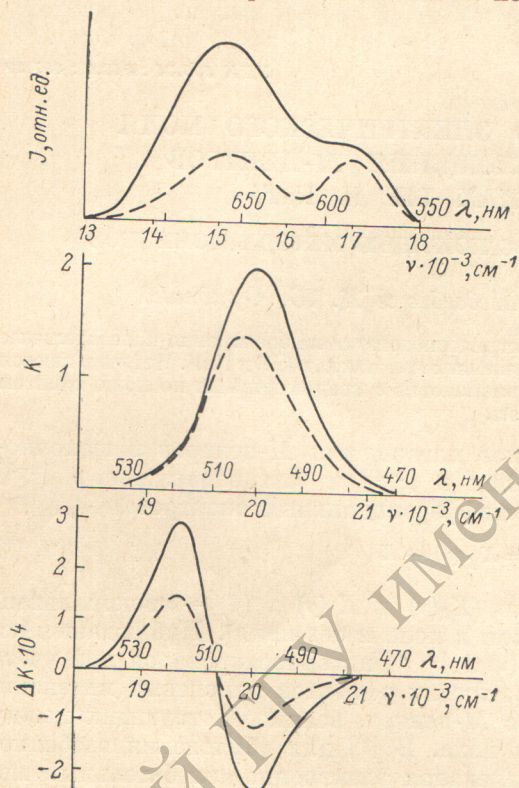


Рис. 1. Спектры люминесценции (без коррекции на чувствительность ФЭУ), поглощения и дифференциального поглощения кристаллов NaF.

a — непосредственно после γ -облучения, b — те же образцы после выдержки их на свету при комнатной температуре. $\mathcal{E}_0=140$ кВ/см, $\mathcal{E} \parallel [100]$.

Как известно [10], M -центры образуют в кристалле шесть ориентационно вырожденных [11] групп соответственно шести осям [110], вдоль которых ориентирована пара анионных вакансий F_2 . Изображенные на рис. 2 сплошными линиями спектры $\Delta K(\nu)$ являются «суммарными», т. е. они образованы всеми группами M -центров. Для отделения эффектов, связанных с ориентационным вырождением, в NaF нами был получен также спектр $\Delta K(\nu)$ M -центров, ориентированных вдоль одной оси [110] (рис. 2, штриховые линии). Ориентация M -центров достигалась по методу [12] освещением γ -облученного кристалла NaF светом $\lambda=330$ нм, поляризованным вдоль [110], при 77 К. Степень ориентации центров контролировалась по соответствующему дихроизму поглощения в M -полосе. Электрическое поле \mathcal{E} к кристаллу с ориентированными M -центрами прикладывалось вдоль осей центра $x \parallel [001]$, $y \parallel [110]$, $z \parallel [110]$ [5]. Электрический вектор света E был направлен параллельно оптическому диполю перехода $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ M -центра, т. е. вдоль $z \parallel [110]$. Оказалось, что в поле $\mathcal{E} \parallel z$ амплитуда $\Delta K(\nu)$ была максимальной, составляя в максимуме M -полосы $[\Delta K(\nu_0)/K(\nu_0)]_z = 1 \cdot 10^{-14}$ (В/см) $^{-2}$. При направлениях внеш-

наблюдали. Таким образом, наблюдавшийся непосредственно после γ -облучения дифференциальный сигнал $\Delta K(\nu) = -\Delta J(\nu)/J(\nu) \approx 2 \cdot 10^{-4}$ однозначно связан с M -центрами ($\Delta J(\nu) = J_{\mathcal{E}}(\nu) - J(\nu)$; $J_{\mathcal{E}}(\nu)$ и $J(\nu)$ — интенсивности прошедшего через образец света в поле и без поля).

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры $K(\nu)$ и $\Delta K(\nu)$, приведенные к $K(\nu_0) = 1$. Амплитуда $\Delta K(\nu)$, как видно, сильно зависит от ориентации \mathcal{E} и E , а форма в пределах погрешности эксперимента остается постоянной. Спектры $\Delta K(\nu)$ имеют форму дисперсионной кривой, напоминающей характерную для квадратичного эффекта Штарка первую производную от контура исследуемой полосы [6]. Все кривые $\Delta K(\nu)$, однако, сдвинуты относительно контура полосы по сравнению с обычной первой производной так, что отрицательный экстремум $\Delta K(\nu)$ почти совпадает с максимумом полосы $K(\nu)$, а положительный экстремум и точка $\Delta K(\nu) = 0$ расположены на ее длинноволновом склоне. Амплитуда $\Delta K(\nu)$ пропорциональна \mathcal{E}_0^2 (рис. 3).

него поля вдоль других осей центра $\mathcal{E} \parallel x$ и $\mathcal{E} \parallel y$ $[\Delta K(\nu_0)/K(\nu_0)]_x \approx \approx [\Delta K(\nu_0)/K(\nu_0)]_y < 5 \cdot 10^{-16} \text{ (В/см)}^{-2}$. Форма спектра $\Delta K(\nu)$ ориенти-

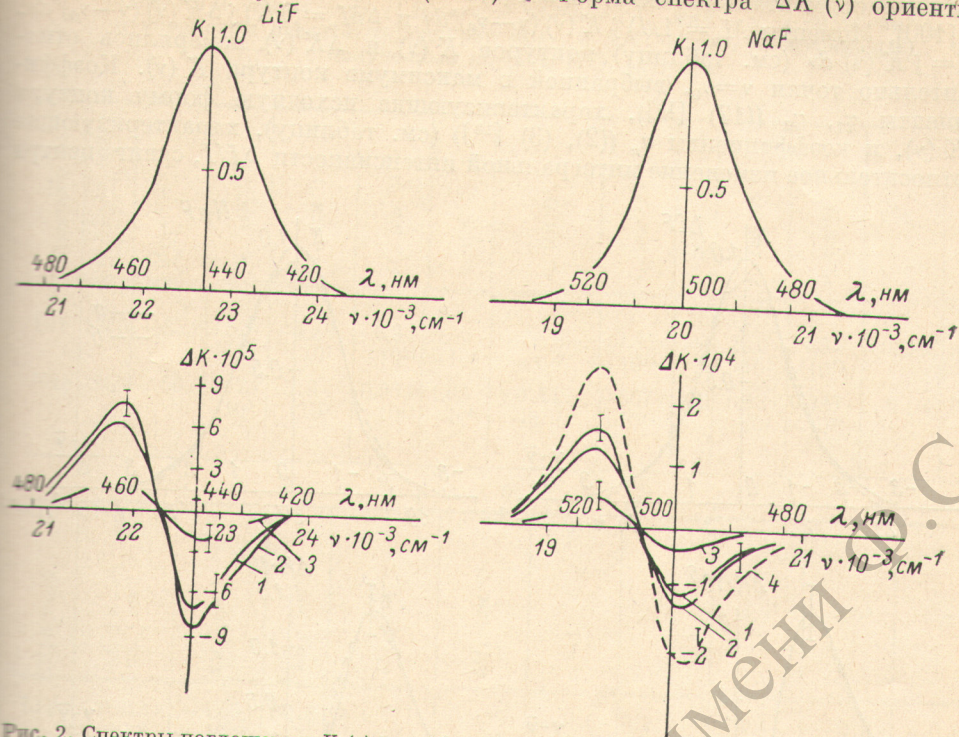


Рис. 2. Спектры поглощения $K(\nu)$ и дифференциального поглощения $\Delta K(\nu)$ γ -облученных кристаллов LiF и NaF, приведенные к $K(\nu_0)=1$, при различных направлениях внешнего электрического поля \mathcal{E} и поляризации света E в образце.
 1 — $\mathcal{E} \parallel [100]$, $E \parallel [100]$; 2 — $\mathcal{E} \parallel [110]$, $E \parallel [110]$; 3 — $\mathcal{E} \parallel [110]$, $E \parallel [1\bar{1}0]$. 4 — спектр $\Delta K(\nu)$ ориентированных по $[110]$ M-центров в NaF. $\mathcal{E}_0=140 \text{ кВ/см}$.

рованных M-центров в пределах погрешности эксперимента не отличалась от формы суммарных спектров неориентированных центров (рис. 2).

Обрабатывались с помощью метода моментов (см. (2)–(6), (8), (15)–(20) [13]) приведенные к $K(\nu_0)=1$ контуры $K(\nu)$ и $\Delta K(\nu)$, изображенные на рис. 4 сплошной линией. Спектр $K(\nu)$ в LiF представляет собой контур «чистой» M-полосы, выделенной из общей полосы M- и F_3^+ -центров 440 нм по спектру возбуждения [14]. В NaF использовался измеренный на спектрофотометре Joop DF-170 общий контур полосы 500 нм, поскольку из-за сильного перекрытия F_3^- - и M-полос люминесценции, а также нестабильности M-центров в NaF при

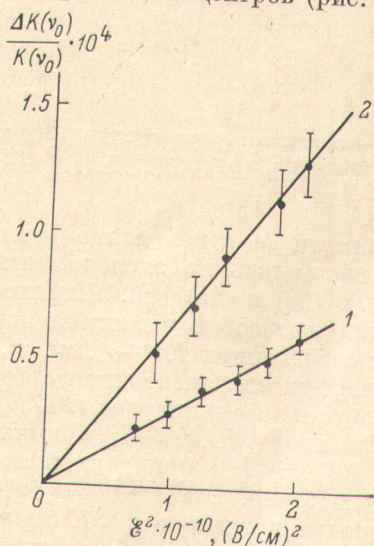


Рис. 3. Полевая зависимость амплитуды дифференциального поглощения $\Delta K(\nu_1)/K(\nu_0)$. $\mathcal{E} \parallel E \parallel [100]$.

1 — LiF, $\nu_1=21 \ 850 \text{ см}^{-1}$; 2 — NaF, $\nu_1=19 \ 400 \text{ см}^{-1}$.

интенсивном освещении образца, выделение реального контура M-полосы по спектру возбуждения не было достаточно надежным.¹ Контуры $\Delta K(\nu)$ пред-

¹ В обоих случаях (LiF и NaF), согласно [8, 14], а также нашим исследованиям, контуры $K(\nu)$ чистой M-полосы при обычных условиях γ -облучения (см. выше) лишь

ставляют собой усредненные по нескольким измерениям на различных образцах экспериментальные спектры $\Delta K(\nu)$ в поле $\mathcal{E}_0 = 1.4 \cdot 10^5$ В/см при $\mathcal{E} \parallel \mathbf{E} \parallel [100]$, Моменты $M_n = (1/I) \int K(\nu) (\nu - \nu_0)^n d\nu$ и $\Delta M_n = (1/I) \int \Delta K(\nu) (\nu - \nu_0)^n d\nu$, $I = \int K(\nu) d\nu$ (см. таблицу) контуров $K(\nu)$ и $\Delta K(\nu)$ измерялись относительно точки $\nu = \nu_0$, выбранной в максимуме контура $K(\nu)$. Коэффициенты γ_1, γ_2 ((17) [13]), характеризующие исходную форму контура $K(\nu)$, и коэффициенты a_n ((2), (3) [13]) (см. таблицу), характеризующие относительное изменение интегральной интенсивности $\Delta I/I$, сдвиг центра

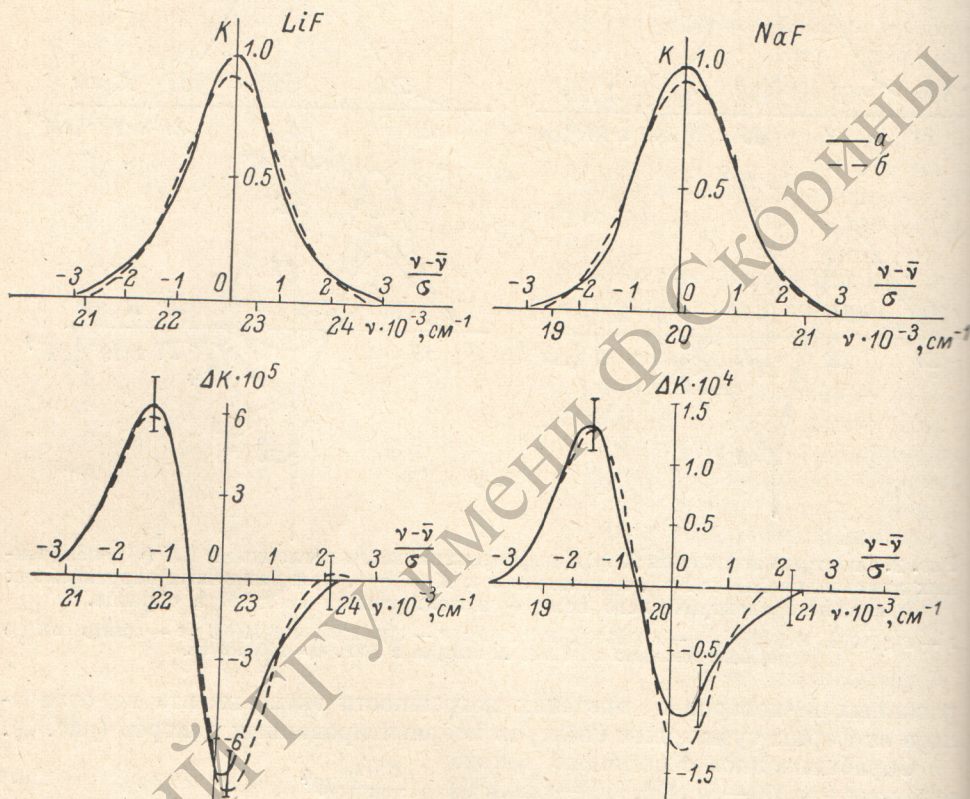


Рис. 4.

a — экспериментальные спектры $K(\nu)$ и усредненные дифференциальные спектры $\Delta K(\nu)$ ($\mathcal{E}_0 = 140$ кВ/см; $\mathcal{E} \parallel \mathbf{E} \parallel [100]$) в LiF и NaF в области M-полос поглощения. b — контуры $\Delta K(\nu)$ и $K(\nu)$, восстановленные по (2) и (3) при экспериментальных значениях соответствующих параметров (см. таблицу).

тяжести $\Delta \bar{\nu}$ и изменение формы $\Delta \sigma_n$ полосы $K(\nu)$ в поле (см. (8) в [13]), вычислялись по экспериментальным значениям M_n и ΔM_n с помощью (17), (18) и (15) [13]. Штриховые контуры $K(\nu)$ и $\Delta K(\nu)$ (рис. 4) представляют собой расчетные контуры (17) и (19) [13] при экспериментальных значениях $I, \bar{\nu} - \nu_0, \gamma_1, \gamma_2, \sigma, a_n$ (см. таблицу). Совпадение в пределах погрешности экспериментальных (рис. 4) расчетного и усредненного экспериментального контуров $\Delta K(\nu)$ указывает на то, что число измеренных моментов M_n и ΔM_n и вычисленных с их помощью коэффициентов a_n в (2), (3) [13] при данной точности измерения контуров $K(\nu)$ и $\Delta K(\nu)$ достаточно. Отношения a_n/σ^n характеризуют вклад в изменение коэффициента поглощения $\Delta K(\nu)$ членов, спектрально зависящих как производные $\partial^n K(\nu)/\partial \nu^n$ [13]. Очевидно (см. таблицу, б), что в обоих случаях (LiF и NaF) основной вклад в $\Delta K(\nu)$ дают члены, пропорциональные $a_1 \partial K(\nu)/\partial \nu$ и $a_2 \partial^2 K(\nu)/\partial \nu^2$, характеризующие с точностью до членов

незначительно отличается от контура общей полосы M- и F_3^+ -центров (440 и 500 нм), в частности, благодаря значительно меньшему по сравнению с M-центрами поглощению F_3^+ -центров.

Моменты M_n и дифференциальные моменты ΔM_n экспериментальных контуров $K(\nu)$ и $\Delta K(\nu)$ (рис. 4, сплошные кривые), измеренные относительно максимума полюса $K(\nu)$ при $\nu = \nu_0$ (LiF — $\nu_0 = 22\,700\text{ см}^{-1}$, NaF — $\nu_0 = 20\,000\text{ см}^{-1}$), и параметры расчетных контуров $K(\nu)$ и $\Delta K(\nu)$ (рис. 4, штриховые), полученные по (15), (17), (18) [13]

а

Кристалл	$I, 2,3 \cdot \text{ед. опт. пл.} \cdot \text{см}^{-1}$	$M_1 = \bar{\nu} - \nu_0, \text{см}^{-1}$	$M_2, (\text{см}^{-1})^2$	$M_3, (\text{см}^{-1})^3$	$M_4, (\text{см}^{-1})^4$	$\sigma_2, (\text{см}^{-1})^2$	$\sigma_3, (\text{см}^{-1})^3$	$\sigma_4, (\text{см}^{-1})^4$	$\sigma, \text{см}^{-1}$	$\sigma^3, (\text{см}^{-1})^3$	$\sigma^4, (\text{см}^{-1})^4$	γ_1	γ_2
LiF	1265	-25.9	$3.52 \cdot 10^5$	-4.88	$3.9 \cdot 10^{11}$	$3.52 \cdot 10^5$	-2.16	$3.86 \cdot 10^{11}$	590	$20.6 \cdot 10^7$	$1.24 \cdot 10^{11}$	-0.105	0.11
NaF	965	50.6	$1.7 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^7$	$0.95 \cdot 10^{11}$	$1.68 \cdot 10^5$	0.745	$0.907 \cdot 10^{11}$	410	$6.88 \cdot 10^7$	$0.283 \cdot 10^{11}$	0.108	0.20

б

Кристалл	$\Delta I, 2,3 \cdot \text{ед. опт. пл.} \cdot \text{см}^{-1}$	$\Delta M_1, \text{см}^{-1}$	$\Delta M_2, (\text{см}^{-1})^2$	$\Delta M_3, (\text{см}^{-1})^3$	$\Delta M_4, (\text{см}^{-1})^4$	$a_0 - 1$	a_1/σ	a_2/σ^2	a_3/σ^3	a_4/σ^4
LiF	$-0.825 \cdot 10^{-2}$	$-4.65 \cdot 10^{-2}$	30.8	$-0.477 \cdot 10^5$	$0.499 \cdot 10^8$	-0.6	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$-0.3 \cdot 10^{-5}$	$-0.6 \cdot 10^{-5}$
NaF	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$-7.0 \cdot 10^{-2}$	40	$-0.43 \cdot 10^5$	$0.335 \cdot 10^8$	4.1	$17.1 \cdot 10^{-5}$	$13.6 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$-0.3 \cdot 10^{-5}$

$\sim \mathcal{E}^4, \mathcal{E}^6$ сдвиг центра тяжести и уширение M -полосы ($a_1 \approx -\Delta\bar{\nu}$, $a_2 \approx \frac{1}{2} \Delta\sigma_2$) (см. (8) в [13]). Члены, пропорциональные $(a_0 - 1) K(\nu)$, $a_3 \cdot \partial^3 K(\nu)/\partial\nu^3$, $a_4 \cdot \partial^4 K(\nu)/\partial\nu^4$, характеризующие изменение интенсивности $\Delta I/I$, дополнительную асимметрию $\Delta\sigma_3$ M -полосы, индуцированную внешним полем, и изменения формы, связанные с изменением 4-го центрального момента $\Delta\sigma_4$ (см. (8) в [13]), дают вклад в $\Delta K(\nu)$, меньший или на пределе погрешности эксперимента (рис. 2—4).

Уширение M -полосы проявляется также в дифференциальных спектрах $\Delta K(\nu)$ M -центров в KCl, форма которых и расположение относительно контура M -полосы, как хорошо видно на рис. 7 работы [2], аналогична наблюдаемым в случае M -центров в LiF и NaF (рис. 2, 4).

Литература

- [1] A. W. Overhauser, H. Richardt. Phys. Rev., 112, 722, 1958.
- [2] C. R. Rhyner, I. R. Cameron. Phys. Rev., 169, 710, 1968.
- [3] В. А. Крылов, В. Н. Медведев, К. Ю. Фридрих. В сб.: Люминесцентные материалы и особо чистые вещества, вып. 11, Ставрополь, 1974.
- [4] L. A. De Werd. Phys. Stat. Sol. (b), 52, 207, 1972.
- [5] A. Meyer, R. F. Wood. Phys. Rev., 133, A1436, 1964.
- [6] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. Опт. и спектр., 29, 905, 1970.
- [7] «Physics of Color Centers». Ed. by W. Fowler, Academic Press, New—York—London, 1968.
- [8] D. F. Holcomb, A. Chandra. J. Chem. Phys., 51, 1509, 1969.
- [9] Y. Farge, G. Toulouse, M. Lambert. J. de Physiq., 27, 287, 1966.
- [10] П. П. Феофилов. ДАН СССР, 92, 743, 1953.
- [11] А. А. Каплянский. Опт. и спектр., 16, 602, 1964.
- [12] K. Elsässer, H. Seidel. Phys. Stat. Sol., 43, 301, 1971.
- [13] В. Н. Медведев. Опт. и спектр., 42, 129, 1977.
- [14] V. N. Medvedev, J. Z. Damm. Acta phys. polon., A46, 33, 1974.

Поступило в Редакцию 25 марта 1976 г.