

обстоятельства, что с увеличением концентрации люминофора все большее влияние на люминесцентные свойства раствора начинает оказывать наличие в нем ансамблей мицелл, содержащих по две и более молекул люминесцирующего вещества. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в отдельном сообщении.

### Литература

- [1] М. В. Савостьянова. Успехи химии, 32, 1233, 1963.
- [2] В. А. Пономарева, Е. Е. Заев. ЖПС, 21, 844, 1974.
- [3] В. А. Пономарева, Е. Е. Заев. ЖПС, 24, 448, 1976.
- [4] D. Stigter, K. J. Mysels. J. Phys. Chem., 59, 45, 1955.
- [5] J. V. Morris, M. A. Mahaney, J. R. Huber. J. Phys. Chem., 80, 969, 1976; W. H. Melhuish. J. Phys. Chem., 65, 229, 1961.
- [6] А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 49, 63, 1980.

Поступило в Редакцию 11 июня 1981 г.

УДК 535.34 : 548.0

## ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ $MgF_2$

В. И. Корепанов, В. М. Лисицын, Л. В. Сазнова и В. Ю. Яковлев

Релаксации наведенных радиацией в ионных кристаллах экситонов приводит либо к излучательной их аннигиляции преимущественно в состоянии двухгалоидных автолокализованных экситонов (АЭ), либо к распаду на пары структурных дефектов [1, 2]. Причины сосуществования двух таких каналов релаксации, их взаимосвязи еще не установлены, что обусловлено в основном недостатком информации о процессах релаксации экситонов, их структуре.

Настоящая работа посвящена изучению свойств автолокализованных экситонов в кристаллах  $MgF_2$ . Релаксированные состояния АЭ проявляются в спектрах короткоживущего оптического поглощения [3-5] и люминесценции [2, 3]. В настоящей работе изучались поляризационные характеристики поглощения и свечения АЭ, наведенных в ориентированных образцах кристалла  $MgF_2$  импульсами ускоренных электронов ( $E_e = 200$  кэВ,  $\tau = 10$  нс) при 80 К. Короткоживущее поглощение и люминесценция измерялись с наносекундным временным разрешением с использованием импульсной лампы ИСП-500, монохроматора МДР-3, ФЭУ-97 и осциллографов И2-9А, С8-1 в интервале длин волн 225—750 нм [6]. Для поляризационных измерений использовалась призма Глана с воздушным зазором.

Спектры короткоживущего поглощения кристаллов  $MgF_2$ , измеренные нами при 80 К, в момент окончания импульса подобны описанным в [4, 5] и обусловлены АЭ. Однако при измерениях ориентированных кристаллов было обнаружено заметное различие наведенных спектров. Наибольшими оказались различия спектров, измеренных вдоль направлений, параллельных и перпендикулярных оптической оси кристалла. Совершенно подобные различия наблюдаются при измерениях в поляризованном свете, когда зондирующий свет распространяется перпендикулярно оптической оси кристалла, а электрический вектор параллелен и перпендикулярен оси (рис. 1). Разложение спектров по методу Аленцева [7] позволило выделить в области 4-6 эВ спектра четыре полосы поглощения с максимумами на 4.3, 4.7, 5.15, 5.6 эВ с почти одинаковыми полуширинами, равными 0.48 эВ. Характерное время спада всех полос одинаково и равно  $\sim 50$  мкс.

Исследования азимутальных зависимостей естественного дихроизма  $P = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + D_{\perp})$  в полосах короткоживущего поглощения обнаруживают следующее. Поглощение в полосе 4.3 эВ максимально в том случае, когда измерения поглощения проводятся в направлениях, перпендикулярных опти-

ческой оси кристалла, поляризованным светом с электрическим вектором, параллельным оптической оси. Дихроизм поглощения в полосах 4.7, 5.15 и 5.6 эВ подобен, отличается от измеренного в полосе 4.3 эВ и количественно и качественно: максимальное поглощение в этих полосах наблюдается при аналогичных измерениях светом с электрическим вектором, перпендикулярным оптической оси кристалла. При измерениях поглощения вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  дихроизма в области спектра 4-6 эВ не обнаружено.

Исследования люминесценции ориентированных кристаллов  $MgF_2$  позволили обнаружить анизотропию свечения. В спектре свечения кристалла вдоль  $\langle 111 \rangle$  направления выделяются три полосы (рис. 2) с максимумами на 2.54, 2.98 и 3.4 эВ и полуширинами, одинаковыми для всех полос (0.46 эВ), а также свечение в более коротковолновой области. Характерное время спада свечения после окончания импульса возбуждения одинаково для всех полос ( $\sim 50$  мкс) и равно найденному для спада полос поглощения. Исследования естественной

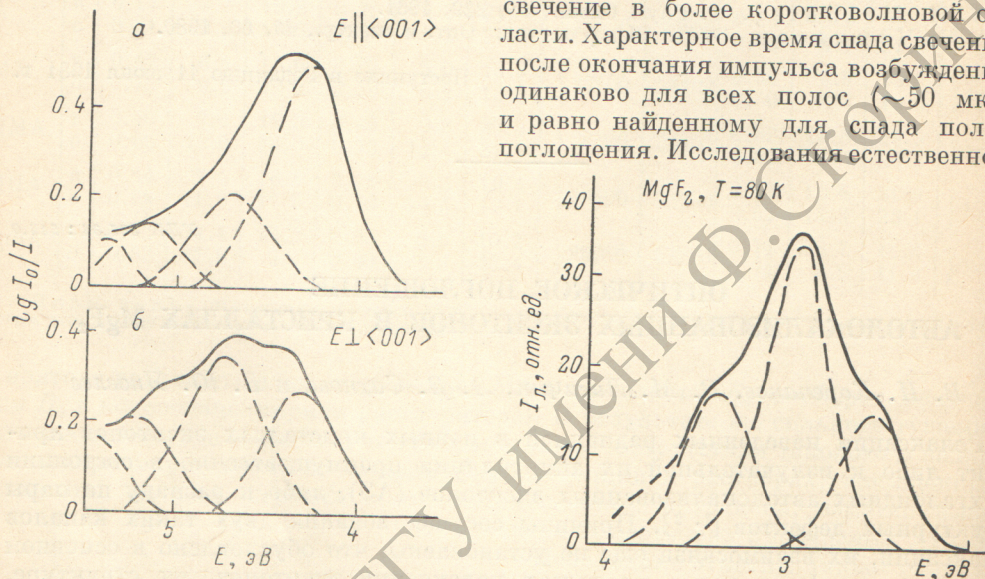


Рис. 1. Спектры короткоживущего поглощения кристалла  $MgF_2$ , измеренные в поляризованном свете.

а — с электрическим вектором, параллельным оптической оси кристалла, б — с электрическим вектором, перпендикулярным оптической оси кристалла.

Рис. 2. Спектры люминесценции кристалла  $MgF_2$  после разложения.

поляризации свечения в этой области позволили обнаружить, что знак и величина поляризации свечения одинаковы в пределах всего спектра ( $\sim 20\%$ ) для плоскостей (100) и (110). Свечение в направлении  $\langle 001 \rangle$  оказалось неполяризованным. В коротковолновой области спектра люминесценции наблюдается слабое свечение, относительно природы которого трудно сделать определенное заключение из-за сложности выделения полосы люминесценции в этой области спектра и измерения степени и знака поляризации излучения. Представленные результаты исследований позволяют полагать, что описанные полосы поглощения и свечения обусловлены АЭ. В пользу этого свидетельствует полное совпадение кинетики затухания экситонной люминесценции и спада поглощения во всех перечисленных выше полосах.

Обнаруженная нами сложная структура полос поглощения и излучения не является следствием проявления нескольких типов АЭ, различающихся симметрией, существование которых допускается структурой  $MgF_2$ . (В  $MgF_2$  возможно образование 4 типов М-центров различной симметрии). В пользу этого утверждения свидетельствуют: одинаковые длительности свечения во всех полосах, совпадающие с длительностью спада поглощения; одинаковый характер и величина степени поляризации полос излучения и высокоэнергетических полос поглощения; совпадение полуширин всех полос поглощения и свечения. Таким образом, обнаруженная сложная структура спектров поглощения и свечения АЭ в  $MgF_2$  обусловлена, очевидно, расщеплением одного из уровней экситона кристаллическим полем низкой симметрии.

Высокая степень естественного дихроизма поглощения короткоживущих экситонов в  $MgF_2$  может быть при симметрии ядра  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$  или  $C_{2h}$ . Совокупность экспериментальных результатов исследований дихроизма позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемое поглощение обусловлено АЭ с симметрией  $C_{2v}$ , т. е. с осью, параллельной оптической оси кристалла. В самом деле наблюдаются полосы поглощения с электрическим вектором, параллельным (4.3 эВ) и перпендикулярным (4.7, 5.15, 5.6 эВ) оптической оси кристалла. Исходя из представлений о  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонентах поглощения анизотропных центров следует ожидать при повороте электрического вектора зондирующего света от направления вдоль оси кристалла к перпендикулярному очень сильного уменьшения  $\sigma$ -компоненты, параллельной оси центра, и увеличения  $\pi$ -компонент, перпендикулярных оси центра для центра симметрии  $C_{2v}$ , что соответствует результатам экспериментальных исследований (рис. 1). В случае центров  $D_{2h}$  и  $C_{2h}$  должна наблюдаться обратная зависимость.

Большое время высвечивания, очевидно, указывает на то, что за люминесценцию ответственны экситоны в триплетном состоянии. Переходы электронов из состояния  $^3\Sigma_u^+$  триплетных экситонов в основное  $^1\Sigma_g^+$  состояние приводят к длинноволновому  $\pi$ -поляризованному излучению. Переходы из  $^3\Sigma_u^+$  в более высокие энергетические состояния АЭ приводят к  $\sigma$ - (4.3 эВ) или  $\pi$ -поглощению (4.7, 5.15, 5.6 эВ). Совокупность представленных результатов позволяет полагать, что описанная структура свечения и поглощения обусловлена расщеплением уровня  $^3\Sigma_u^+$ .

Таким образом, в кристаллах  $MgF_2$  радиацией наводятся триплетные АЭ с симметрией  $C_{2v}$ . Это экспериментально полученное заключение является неожиданным. Статистические вероятности создания экситонов симметрии  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  и  $C_1$  соотносятся как 1 : 2 : 2 : 8. Это означает, что создание АЭ симметрии  $C_{2v}$  является статистически далеко не наиболее вероятным процессом. Трудно представить себе АЭ симметрии  $C_{2v}$  с симметричным относительно узлов решетки вдоль  $\langle 001 \rangle$  направления расположением: в точке с координатами [0.197, 0.197, 0.5] относительно одного из узлов фторовой подрешетки находится ион Mg.

Разумным поэтому кажется предположение о том, что ядро АЭ, представляющее собой молекулу  $F_2^-$ , смещено относительно центра экситона. Это предположение подтверждается низкой симметрией АЭ, что проявляется в расщеплении его состояния  $^3\Sigma_u^+$ .

Существенным экспериментальным результатом настоящей работы, свидетельствующим о сильной анизотропии структуры АЭ, является обнаружение  $\sigma$ -поляризованного свечения АЭ в  $MgF_2$ . АЭ в щелочногалогенидных кристаллах (ЩГК) имеют явно выраженную  $\pi$ -поляризацию длительного компонента свечения [8]. Дихроизм же поглощения АЭ в  $MgF_2$  и ЩГК совершенно подобен. Одной из наиболее вероятных причин этого явления может быть следующая:  $\sigma$ -поляризованное свечение анизотропного экситона может наблюдаться, когда ось ядра его ( $X_2^-$ -центра) перпендикулярна оси самого экситона. Экситон в этом случае можно представить себе в виде  $F-H$ -пары дефектов в соседних узлах с одним общим электроном и осью  $H$ -центра, перпендикулярной  $F$ -оси. Это состояние, которое может быть названо «преддефектным», обнаружено в кристаллах с решеткой флюорита [3] и, по-видимому, в ЩГК [9].

#### Литература

- [1] Ч. Б. Лущик, И. К. Витол, М. А. Эланго. УФН, 122, 224, 1977.
- [2] Ч. Б. Лущик, И. Л. Куусманн, В. Г. Плеханов. Изв. АН СССР, сер. физ., 43, 1162, 1979.
- [3] R. T. Williams, M. N. Kabler, W. Hayes, J. P. Stott. Phys. Rev. B, 14, 725, 1976.
- [4] R. T. Williams, C. L. Marguardt, J. W. Williams, M. N. Kabler. Phys. Rev. B, 15, 5003, 1977.
- [5] В. М. Лисицын, В. Ю. Яковлев. Опт. и спектр., 44, 408, 1978.
- [6] Б. П. Гриценко, В. Ю. Яковлев, Г. Д. Лях, Ю. Н. Сафонов. Тр. Всес. научно-технич. конф. Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинематографии и метрологии быстротекущих процессов, 61. М., 1968.

- [7] М. В. Фок. Тр. ФИАН СССР, 59, 3, 1972.  
 [8] Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочногалогидных кристаллов. Зинатне, Рига, 1979.  
 [9] D. Block, A. Wasielea. J. Phys. C, 11, 420, 1978.

Поступило в Редакцию 24 июля 1981 г.

УДК 535.4

## ИЗМЕРЕНИЯ МАЛЫХ ВРАЩЕНИЙ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

К. К. Свиташев и Т. Хасанов

Несколько лет тому назад нами был предложен способ, позволяющий измерять предельно малые вращения плоскости поляризации светового пучка без использования прецизионных угломерных устройств. Следует отметить, что предложенный способ может быть реализован для большинства поляриметров без существенных реконструкций.

Идея способа состоит в использовании того факта, что при отражении от границы раздела двух прозрачных сред линейно поляризованный пучок остается линейно поляризованным, а отношение амплитудных коэффициентов отражения  $r_s/r_p$  ( $r_s, r_p$  — амплитудные коэффициенты отражения двух пучков, поляризованных перпендикулярно плоскости падения и в плоскости падения соответственно) при углах падения, близких к углу Брюстера, может достигать значений порядка нескольких десятков.

Действительно, легко показать, что азимуты электрического вектора в падающем пучке ( $\alpha$ ) и отраженном пучке ( $\beta$ ) связаны соотношением (рисунок)

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{r_s}{r_p} \operatorname{tg} \alpha = K \operatorname{tg} \alpha, \quad (1)$$

где  $K = r_s/r_p$ , или для малых значений  $\alpha$  и не слишком больших значений  $K$

$$\beta = K\alpha. \quad (2)$$

Поскольку всегда  $r_s/r_p \geq 1$ , можно считать, что величина  $K$  играет роль некоторого коэффициента усиления для угла  $\alpha$ . Изменяя угол падения рабочего светового пучка на границу раздела двух прозрачных сред, можно изменять величину  $K$  в довольно широких пределах от нескольких единиц до нескольких десятков, причем  $K$  принимает максимальные значения в окрестностях угла Брюстера, когда  $r_s \gg r_p$  за счет того, что  $r_p \rightarrow 0$ .

Зная коэффициент усиления  $K$  и измеряя угол  $\beta$ , можно находить значения угла  $\alpha$ . Реализацию этой идеи, по-видимому, проще всего осуществить с помощью бескомпенсаторного эллипсометра [1]. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рисунке. Пусть линейный поляризатор и анализатор эллипсометра установлены так, что их ось пропускания параллельна и перпендикулярна к плоскости падения соответственно ( $P=P_0, A=A_0$ ). Такое положение поляризатора и анализатора при отсутствии исследуемого образца  $R$  обеспечивает «гашение» светового пучка на выходе эллипсометра при использовании в качестве отражающей системы  $S$  любого прозрачного изотропного материала. Поместим между поляризатором  $P$  и отражающей системой  $S$  исследуемый образец  $R$ , обладающий оптической активностью и вызывающий поворот плоскости поляризации на угол  $\alpha$ . Для того чтобы добиться гашения светового пучка на выходе эллипсометра, в этом случае необходимо повернуть анализатор на угол  $\beta$ , который в  $K$  раз больше, чем угол  $\alpha$ , согласно (1), (2). Коэффициент  $K$  определяется экспериментально для любого угла падения на отражающую систему при отсутствии исследуемого образца  $R$ . Для этого ось пропускания поляризатора выводится из плоскости падения на несколько