

## ОПТИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ЭПР АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ ПО ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ

*Н.Г.Романов, В.А.Ветров, П.Г.Баранов*

Впервые спектры оптически детектируемого ЭПР зарегистрированы по фотостимулированной люминесценции кристаллов. Выяснен механизм образования автолокализованных экситонов в кристаллах типа флюорита.

Оптическое возбуждение в полосах поглощения радиационных центров в ионных кристаллах приводит к фотостимулированной люминесценции (ФСЛ), которая может быть обусловлена различными рекомбинационными процессами. Влияние магнитного поля на ФСЛ щелочно-галогидных кристаллов изучалось в работе <sup>1</sup>. В настоящей работе по ФСЛ ионных кристаллов впервые зарегистрированы спектры оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР). Ме-

тодика ОД ЭПР по ФСЛ применена для исследования триплетных автолокализованных экситонов (АЛЭ) в кристаллах типа флюорита. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что механизм образования АЛЭ в кристаллах до настоящего времени не выяснен.

В качестве образцов использовались номинально чистые кристаллы  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , подвергнутые рентгеновскому облучению при температуре 77 К. В таких кристаллах присутствуют автолокализованные дырки ( $V_k$ -центры), а также электронные центры окраски, имеющие полосы поглощения в видимой области <sup>2</sup>. При возбуждении в этих полосах наблюдается ФСЛ в УФ области (рис.1, кривая 1). В спектре ФСЛ присутствует полоса с максимумом при 290 нм, приписываемая излучению АЛЭ <sup>2,3</sup>. Спектры ОД ЭПР регистрировались по интенсивности ФСЛ при температуре 2 К в 8-мм СВЧ диапазоне при модуляции СВЧ поля в резонаторе с частотой от 100 Гц до 2 кГц.

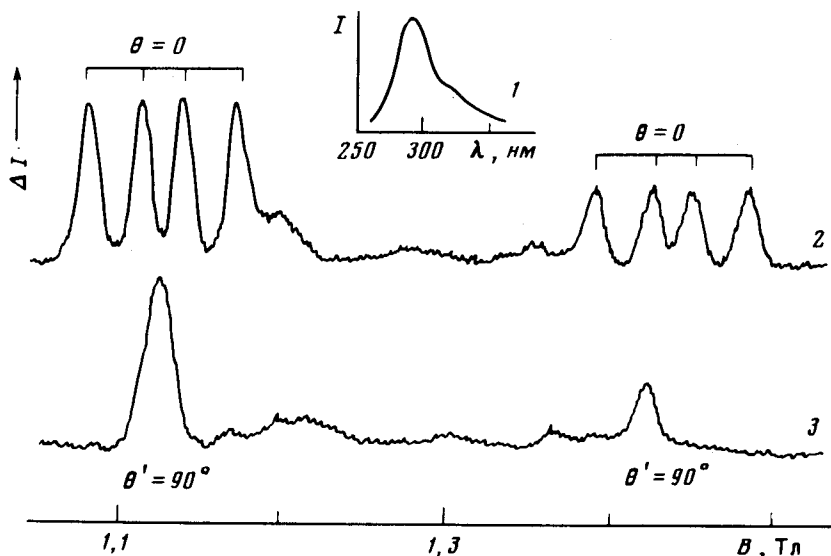


Рис. 1. 1 – Спектр ФСЛ кристалла  $\text{CaF}_2$  при возбуждении 510 нм; 2, 3 – спектры ОД ЭПР, зарегистрированные по интенсивности ФСЛ рентгенизованного при 77 К кристалла  $\text{CaF}_2$   $T = 2$  К;  $\nu = 35,1$  ГГц; частота модуляции СВЧ поля 1 кГц; ориентации кристалла  $B \parallel [111]$  (кривая 2) и  $B \parallel [110]$  (кривая 3).  $\theta$  – угол между осью АЛЭ и направлением магнитного поля

В магнитном поле при низкой температуре интенсивность ФСЛ уменьшается, однако это уменьшение на порядок меньше, чем в случае туннельного рекомбинационного послесвечения <sup>4</sup>. В присутствии СВЧ поля по интенсивности ФСЛ наблюдаются сигналы ОД ЭПР, относящиеся к синглетной рекомбинации электронных и дырочных центров и соответствующие основным состояниям рекомбинирующих центров. Оптическая стимуляция такой рекомбинации обусловлена образованием близких пар рекомбинирующих центров в результате переноса заряда.

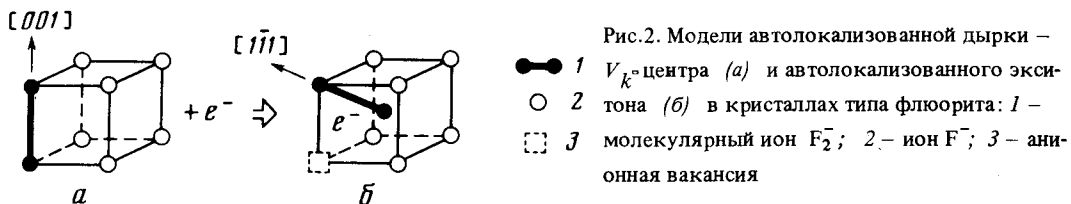
По интенсивности ФСЛ кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  зарегистрированы спектры ОД ЭПР триплетных АЛЭ. Для кристаллов  $\text{CaF}_2$  по полосе ФСЛ с максимумом при 290 нм были получены спектры ЭПР, показанные на рис. 1 кривыми 2 и 3 и соответствующие ориентациям кристалла  $B \parallel [111]$  и  $B \parallel [110]$ . Для кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  спектры ОД ЭПР, зарегистрированные по ФСЛ, аналогичны спектрам для  $\text{CaF}_2$ .

Спектры ОД ЭПР АЛЭ наблюдались также в рентгенизованных при 77 К кристаллах  $\text{CaF}_2$ : Mn при фотостимуляции в полосе  $\text{Mn}^{2+}$ -центров. Исследования ОД ЭПР по ФСЛ показали, что наряду с излучением АЛЭ, ФСЛ в УФ области обусловлена фотостимулированной рекомбинацией электронных и дырочных центров (в частности,  $\text{Mn}^{2+} - V_k$ ), составляющей примерно 30 % общей интенсивности ФСЛ, а также излучением с возбужденных состояний примесных дефектов.

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \mathbf{g}^{\leftrightarrow} \mathbf{S} + D (S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) + E (S_x^2 - S_y^2) + \mathbf{S} \mathbf{A}_1 \mathbf{I}_1 + \mathbf{S} \mathbf{A}_2 \mathbf{I}_2$$

где  $S = 1$ ,  $\mathbf{A}_1$  и  $\mathbf{A}_2$  — тензоры сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов АЛЭ с неэквивалентными ядрами фтора, имеющими спины  $I_1 = I_2 = 1/2$ . Направление осей  $z \parallel [111]$ ,  $x \parallel [110]$ ,  $y \parallel [1\bar{1}2]$ . Для АЛЭ в кристаллах  $\text{Ca F}_2$  получены следующие параметры спектров:  $D = 0,154$  Тл;  $E = 0,046$  Тл;  $g_z = 1,98$ ;  $g_x = g_y = 1,99$ ;  $A_{1z} = 0,0576$  Тл;  $A_{2z} = 0,0337$  Тл;  $A_{1x} \approx A_{2x} < 0,003$  Тл. Величины  $A_{1y}$  и  $A_{2y}$  близки к соответствующим величинам  $A_{1z}$  и  $A_{2z}$ . Из ориентационных зависимостей спектров ОД ЭПР следует, что ось симметрии АЛЭ направлена вдоль кристаллической оси  $\langle 111 \rangle$ , причем имеется сильное искажение аксиальной симметрии. Сверхтонкое взаимодействие с ионами фтора имеет резкую анизотропию в плоскости  $\{111\}$ .

При фотостимуляции в полосах поглощения электронных центров в кристаллах, в которых дырочными центрами являются автолокализованные дырки, наблюдаются спектры ОД ЭПР АЛЭ. Это свидетельствует о том, что АЛЭ образуются в результате захвата возбуждаемых электронов  $V_k$ -центрами. Об участии  $V_k$ -центров в процессе образования АЛЭ свидетельствует также отсутствие как полосы ФСЛ с максимумом при 290 нм, так и спектров ОД ЭПР АЛЭ в кристаллах, нагретых до температуры разрушения  $V_k$ -центров. Поскольку автолокализованная дырка ( $V_k$ -центр) имеет ось симметрии  $\langle 100 \rangle$ , а образующийся АЛЭ — ось  $\langle 111 \rangle$  и значительное искажение аксиальной симметрии, можно сделать вывод, что в процессе захвата электрона и образования АЛЭ происходит релаксация, в результате которой ось молекулярного иона поворачивается на угол  $\sim 35^\circ$  в одной из плоскостей  $\{110\}$ . При этом один из двух ионов фтора смещается в свободное междуузлие. В результате спиновая плотность в молекулярном ионе  $F_2^-$  перераспределяется из-за возникновения неэквивалентности ядер фтора. Модели начальной и конечной стадии процесса релаксации приведены на рис. 2. При смещении иона  $F^-$  в междуузлие образуется анионная вакансия в ближайшем окружении  $F_2^-$ , которая и вызывает искажение аксиальной симметрии АЛЭ. Имеется единственно возможное взаимное расположение молекулярного иона  $F_2^-$  и анионной вакансии, показанное на рис. 2, б.



Следует отметить, что при рекомбинации АЛЭ, модель которого изображена на рис. 2, б, имеется конечная вероятность образования стабильной пары F — Н центров подобно тому, как это имеет место в щелочно-галоидных кристаллах <sup>5</sup>.

Результаты настоящей работы позволяют объяснить процесс образования АЛЭ и природу УФ полосы рентгенолюминесценции кристаллов типа флюорита. Под действием ионизирующего излучения образуются  $V_k$ -центры, которые, захватывая электроны, превращаются в АЛЭ, имеющие спектры ОД ЭПР, приведенные на рис. 1. При этом отпадает необходимость привлекать для объяснения структуры АЛЭ предположение об образовании в процессе радиолиза близких F и Н центров <sup>3,6</sup>.

## Литература

1. *Лийдья Г.* Изв. АН СССР, сер. физическая, 1982, 46, 429.
2. Crystals with the fluorite structure ( ed. W. Hayes ) Oxford U.P. London, 1974.
3. *Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W., Stott J.P.* Phys. Rev. B, 1976, 14, 725.
4. *Баранов П.Г., Ветров В.А., Романов Н.Г.* ФТТ, 1983, 25, № 5.
5. *Луцкий Ч.Б., Куусман И.Л.* УФН, 1977, 120, 504.
6. *Call P.J., Hayes W., Kabler M.N.* J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, 8, L60.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе Академии наук СССР

---

Поступила в редакцию  
26 февраля 1983 г.