

УДК 539.144.592

## ОДМР ЦЕНТРОВ СЕРЕБРА В КРИСТАЛЛЕ KCl

Ф. И. Алерс,<sup>1</sup> П. Г. Баранов, Н. Г. Романов, И. М. Шпэт<sup>1</sup>

Исследован магнитный циркулярный дихроизм оптического поглощения и регистрируемый по магнитному циркулярному дихроизму ЭПР радиационных примесных центров в кристалле KCl : Ag. Установлена прямая связь спектров оптического поглощения и спектров ЭПР ионов  $Ag^{2+}$ , атомов серебра, расположенных в катионных  $Ag_{\frac{1}{2}}^{\square}$  и анионных  $Ag_{\frac{1}{2}}^{\square}$  узлах решетки, а также  $A_F(Ag)$ -центров, представляющих собой комплекс ион  $Ag_{\frac{1}{2}}^{\square}$ —анионная вакансия, захвативший электрон. Проведены измерения времени спин-решеточной релаксации различных центров серебра.

В [1] для исследования парамагнитных центров в кристаллах был использован метод оптического детектирования магнитного резонанса, основанный на регистрации изменения магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) поглощения при электронном парамагнитном резонансе в основном состоянии исследуемых центров. Измерение спектральной зависимости вызванного магнитным резонансом изменения МЦД позволяет однозначно идентифицировать полосы поглощения определенных центров в сложных спектрах, состоящих из ряда перекрывающихся полос. Применение этого метода позволило детально исследовать оптические свойства радиационных центров таллия, индия и галлия в щелочно-галогенидных кристаллах [1-4].

В настоящей работе оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР), в котором спектры ЭПР регистрируются по изменению МЦД, используется для изучения радиационных центров серебра в кристалле KCl. Ранее структура таких центров исследовалась методом ЭПР и оптическими методами в [5-8].

Кристаллы KCl : Ag выращивались из расплава по методу Киропулоса и содержали 0.1 мол. % выделенного изотопа серебра  $^{109}Ag$ . Образцы подвергались рентгеновскому облучению (55 кВ, 20 мА), а также оптическому обесцвечиванию светом ксеноновой лампы, прошедшим через набор стеклянных светофильтров, при комнатной температуре.

МЦД и ОДМР на частоте 24 ГГц исследовались при помощи установки, описанной в [1], а также установки ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, которая позволяла регистрировать МЦД и ОДМР на частотах 35 и 77 ГГц при температуре 1.6 К. Сверхпроводящий магнит создавал поле до 6 Тл. Свет ксеноновой или галогенной лампы, выделенный монохроматором (0.2—2 мкм), модулировался кварцевым модулятором  $\pm \lambda/4$  (30 кГц) или вращающейся слюдяной пластинкой  $\lambda/4$  и после прохождения через образец регистрировался фотоэлектронным умножителем. Сигнал  $I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}$  выделялся синхронным детектором. Величина сигнала  $I = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$  поддерживалась постоянной, что позволяло наблюдать сигнал, пропорциональный МЦД. Из-за большого времени релаксации исследуемых центров модуляции СВЧ поля не применялась.

В оптическом поглощении облученных кристаллов KCl : Ag проявляется сильный магнитный циркулярный дихроизм. На рис. 1 кривой 1

<sup>1</sup> Университет г. Падерборн, ФРГ.

показан спектр МЦД, зарегистрированный при  $T=1.5$  К и  $B=1$  Тл в кристалле, подвергнутом рентгеновскому облучению и высвечиванию  $F$ -центров (535 нм) при комнатной температуре. Как видно из рисунка, спектр имеет сложную структуру и состоит из перекрывающихся сигналов МЦД.

Кривая 1 на рис. 2 изображает зависимость МЦД при  $\lambda=337$  нм от магнитного поля, полученную при  $T=1.6$  К и одновременном действии на образец микроволновых полей 35 и 77 ГГц. Обращает на себя внимание большая величина МЦД (более 10 %). Изменение спиновой температуры

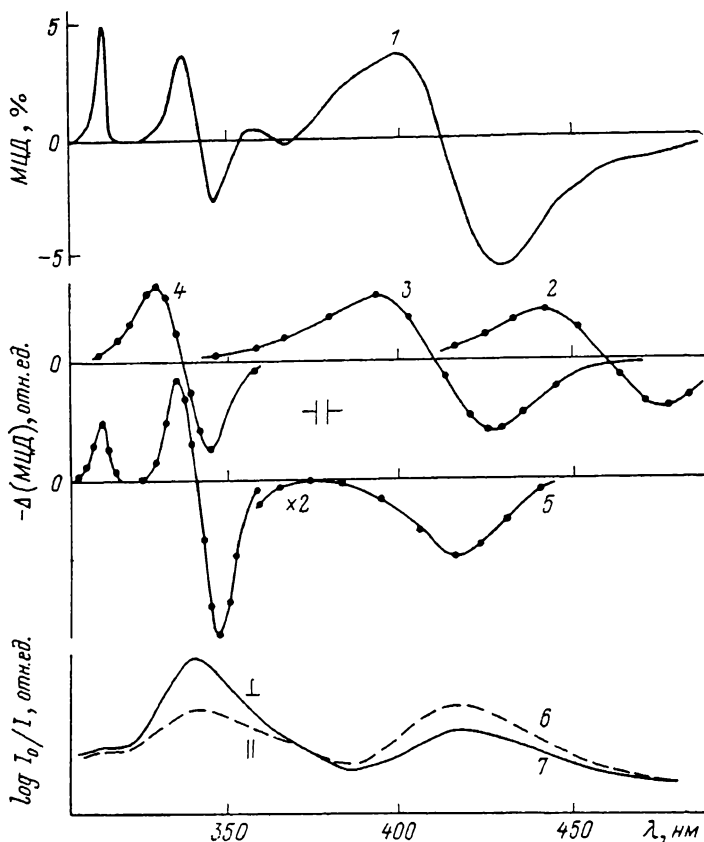


Рис. 1. 1 — спектр МЦД кристалла  $KCl : Ag$  после рентгеновского облучения и высвечивания  $F$ -центров при комнатной температуре.  $T=1.5$  К,  $B=1$  Тл. 2—5 — спектральные зависимости сигналов ОДМР  $Ag^{2+}$  (2),  $Ag_{\kappa}^0$  (3),  $Ag_{\lambda}^0$  (4) и  $A_F$  (Ag) (5) центров.  $T=1.6$  К.  $\nu=76.9$  ГГц. 6, 7 — поглощение света, поляризованного в направлении  $[100]$  и  $[010]$ , кристаллом  $KCl$  с  $A_F$  (Ag)-центрами после освещения в области 330—380 нм светом, поляризованным в направлении  $[100]$ .

при магнитном резонансе вызывает уменьшение величины МЦД почти на 50 %. Такие сильные эффекты в ОДМР по МЦД, насколько нам известно, ранее не наблюдались.

Полученные по изменению МЦД сигналы ОДМР, зарегистрированные при разных уровнях СВЧ мощности, показаны на рис. 2 кривыми 2 и 3. Эти сигналы совпадают со спектром ЭПР  $A_F$  (Ag)-центров [5, 6].  $A_F$  (Ag)-центры представляют собой захвативший электрон комплекс  $Ag^+$  в катионном узле — анионная вакансия. Структура таких центров подобна структуре  $F_A$ -центров [9], однако в отличие от последних неспаренный электрон  $A_F$ -центра на 60—70 % локализован на примеси. Этим и объясняется обозначение  $A_F$  [8].  $A_F$  (Ag)-центры являются промежуточными в процессе радиационного перемешивания подрешеток, при котором примесь серебра в щелочно-галогидных кристаллах переходит из катион-

ной подрешетки в анионную:  $Ag_k^+ \rightarrow Ag_a^-$  [10]. У  $A_F(Ag)$ -центров наблюдается инфракрасная люминесценция с квантовым выходом, близким к единице [8]. На центрах с подобной структурой в щелочно-галогидных кристаллах с примесью таллия, обозначаемых также как  $F_A(Tl)$  [11] и  $Tl^0(1)$  [12], была получена перестраиваемая лазерная генерация [11]. Свойства таких центров в кристаллах с примесью таллия, индия и галлия подробно изучены в [1-4, 12, 13].

$A_F(Ag)$ -центры имеют основное состояние  $^2S_{1/2}$ , и две линии ОДМР (рис. 2, кривая 2) соответствуют переходам  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ . Появляющаяся при увеличении СВЧ мощности третья линия (рис. 2, кривая 3) обусловлена запрещенными переходами  $\Delta m_I = \pm 1$ . Такие переходы наблюдались ранее в спектрах ОДМР центров таллия [1, 2].

На рис. 3 приведены спектры ОДМР, зарегистрированные по МЦД на различных длинах волн зондирующего света в кристалле  $KCl : ^{109}Ag$ ,

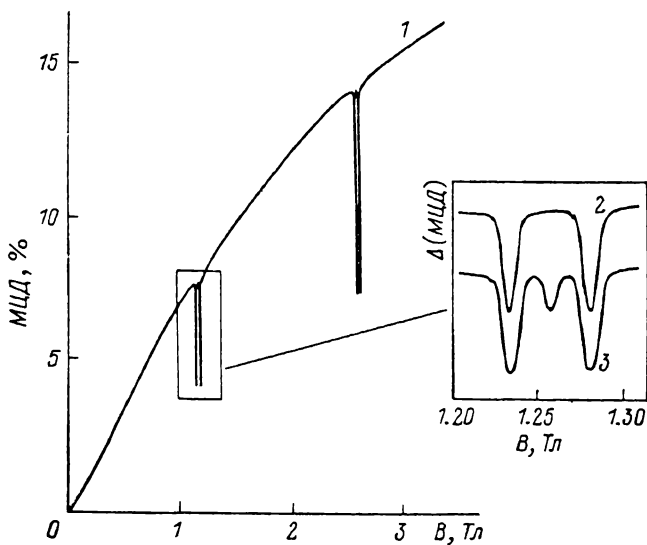


Рис. 2. 1 — зависимость МЦД при  $\lambda = 337$  нм от магнитного поля, зарегистрированная в кристалле  $KCl : ^{109}Ag$  при  $T = 1.6$  К и действии на образец микроволновых полей 35.25 и 76.9 ГГц. 2, 3 — сигналы ОДМР  $A_F(Ag)$ -центров, записанные при  $P_{СВЧ} = 1$  мВт (2) и 200 мВт (3).  $T = 1.6$  К.  $\nu = 35.25$  ГГц.

подвергнутом последовательно следующим обработкам при комнатной температуре: а) рентгеновское облучение в течение 1 часа (кривые 1—3); б) облучение светом в области 500—600 и 420—500 нм (кривые 4, 5); в) облучение светом в области 340—400 нм и затем в области 280—320 нм (кривая 6). На рис. 3 показаны также модели радиационных центров серебра.

Непосредственно после рентгеновского облучения при комнатной температуре в кристалле  $KCl : Ag$  образуются ионы  $Ag^{2+}$ , катионные атомы серебра  $Ag_k^0$ , а также небольшое количество  $A_F(Ag)$ -центров. Создаются также  $F$ -центры и ионы  $Ag^-$ , занимающие анионные узлы [10]. Последовательное высвечивание  $F$ -центров и  $Ag_k^0$  увеличивает концентрацию  $A_F(Ag)$ -центров. Оптическое разрушение последних светом 340—400 нм и дальнейшее освещении кристалла в области 300 нм, соответствующей поглощению  $Ag_a^-$ , приводит к появлению атомов серебра в анионных узлах  $Ag_a^0$ . При идентификации полученных спектров ОДМР использовались результаты ЭПР исследований радиационных центров серебра [5-7]. Селективность оптического детектирования ЭПР по МЦД обеспечивает возможность следить за процессом преобразования центров.

Исследование спектральных зависимостей величины сигнала ОДМР позволяет выделить в сложном спектре МЦД вклад отдельных центров.

Такие зависимости для  $Ag^{2+}$ ,  $Ag_k^0$ ,  $Ag_a^0$  и  $A_F(Ag)$ -центров приведены на рис. 1 (кривые 2, 3, 4, 5 соответственно). На этом же рисунке для сравнения показан спектр наведенного линейного дихроизма  $A_F(Ag)$ -центров, представляющий собой спектры поглощения линейно-поляризованного света кристаллом с  $A_F(Ag)$ -центрами, которые предварительно были ориентированы освещением в области 340 нм линейно-поляризованным в направлении [100] светом. Кривые 6 и 7, обозначенные значками  $\parallel$  и  $\perp$ ,

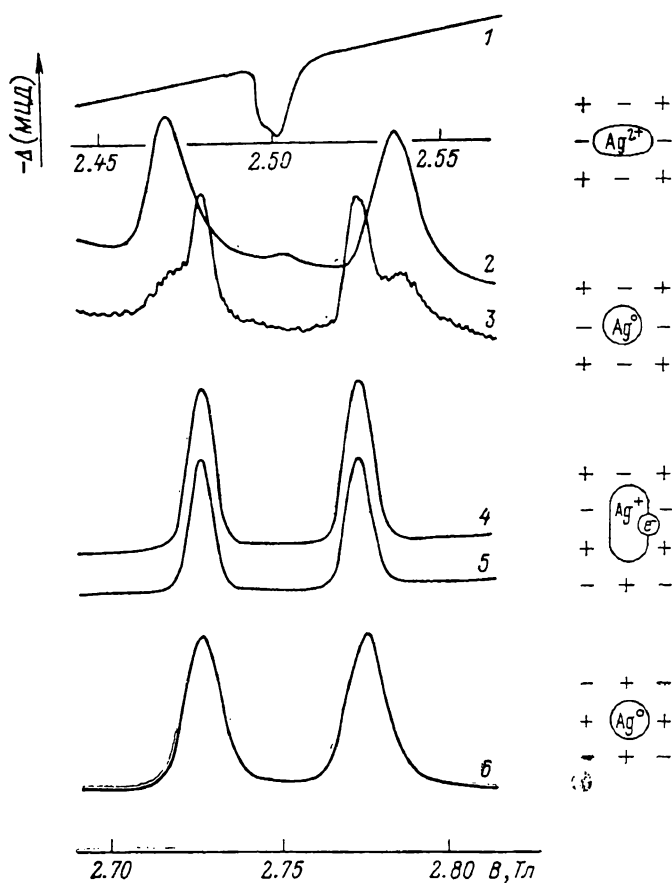


Рис. 3. Спектры ОДМР, зарегистрированные по МЦД в кристалле  $KCl : ^{109}Ag$ , подвергнутом последовательно следующим обработкам при комнатной температуре.

1—3 — рентгеновское облучение в течение 1 часа; 4, 5 — облучение светом в области 500—600 и 420—500 нм; 6 — облучение светом 340—400 и 280—320 нм. Спектры зарегистрированы на длине волны 445 (1), 395 (2), 337 (3—5) и 325 нм (6) при  $T=1.6$  К,  $\nu=76.9$  ГГц. Показаны также модели  $Ag^{2+}$ ,  $Ag_k^0$ ,  $A_F(Ag)$ - и  $Ag_a^0$ -центров.

соответствуют направлению линейной поляризации, параллельному и перпендикулярному поляризации ориентирующего света.

Как видно из рис. 1 (кривые 2—5), катионные и анионные атомы серебра имеют в исследованной спектральной области по одной полосе поглощения с максимумами 413 и 337 нм соответственно. Спектр вызванного магнитным резонансом изменения МЦД ионов  $Ag^{2+}$  получен для центров, ориентированных параллельно направлению магнитного поля. Максимум соответствующей полосы поглощения расположен при 460 нм.

Наиболее сложный спектр связанного с ЭПР изменения МЦД получен для  $A_F(Ag)$ -центров. Спектр ОДМР  $A_F(Ag)$ -центров был зарегистрирован не только в области двух полос поглощения, соответствующих максимумам наведенного линейного дихроизма, но и в узкой полосе с максимумом 313 нм (рис. 1, кривые 5—7). Из рис. 3 (кривые 4, 5) видно, что сигналы ОДМР, полученные при регистрации на длине волны 335 и 313 нм,

одинаковы. Форма спектральной зависимости ОДМР  $A_F(\text{Ag})$  для полосы 340 нм совпадает с формой сигналов  $\text{Ag}_k^0$ ,  $\text{Ag}_a^0$  и  $\text{Ag}^{2+}$ -центров, тогда как для полос 417 нм и 315 нм наблюдаются сигналы одного знака.

Таким образом, применение ОДМР по МЦД позволило установить прямую связь спектров оптического поглощения и спектров ЭПР различных радиационных центров серебра, идентифицировать полосы оптического поглощения  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}_k^0$ ,  $\text{Ag}_a^0$  и  $A_F(\text{Ag})$ -центров, а также получить информацию о процессах создания и преобразования центров. Результаты настоящей работы подтверждают предложенный в [10] механизм происходящего при облучении процесса перехода серебра в щелочно-галогидных кристаллах из катионной подрешетки в анионную, который заключается в следующем. Возникающие вследствие захвата электронов ионами

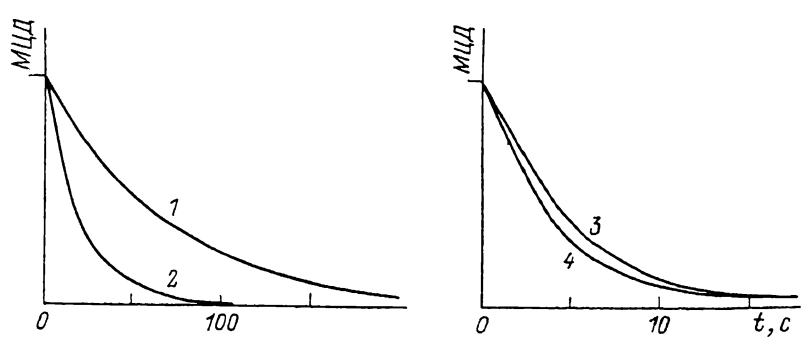


Рис. 4. Измерение времени восстановления равновесного значения МЦД после выключения резонансного микроволнового поля для  $\text{Ag}_k^0$  (1, 2) и  $A_F(\text{Ag})$  (3, 4) центров в КСl при  $T=1.6$  К и  $B=1.28$  (1, 3) и 2.8 Тл (2, 4).

$\text{Ag}_k^+$ -атомы  $\text{Ag}_k^0$  при подходе к ним анионных вакансий образуют  $A_F(\text{Ag})$ -центры. Последние, захватывая электроны, превращаются в ионы  $\text{Ag}_a^-$  с расположенной рядом катионной вакансией. В результате отхода катионной вакансии образуются ионы  $\text{Ag}_a^+$  в регулярном окружении. Анионные атомы серебра  $\text{Ag}_a^0$  создаются при оптической ионизации  $\text{Ag}_a^+$ -центров.

Оптическое детектирование магнитного резонанса по МЦД позволяет легко измерить время спин-решеточной релаксации основного состояния центров. Измерение состоит в наблюдении восстановления равновесного значения МЦД после выключения резонансного СВЧ поля. Такие измерения были проведены для центров серебра в КСl в магнитных полях, резонансных для СВЧ поля 35 и 77 ГГц. Результаты для  $\text{Ag}_k^0$  и  $A_F(\text{Ag})$ -центров иллюстрируются рис. 4. Для  $\text{Ag}_k^0$ ,  $\text{Ag}_a^0$  и  $A_F(\text{Ag})$  были получены следующие значения времени релаксации: при  $B=1.27-1.29$  Тл — 65 с, 45 с и 4.7 с; при  $B=2.77-2.79$  Тл — 16 с, 12 с и 3.9 с соответственно. Для  $\text{Ag}^{2+}$ -центров  $T_1 < 1$  с. Для катионных и анионных атомов серебра получены близкие значения времени спин-решеточной релаксации, причем для этих центров наблюдается сильная зависимость времени релаксации от магнитного поля. Время релаксации  $A_F(\text{Ag})$  центров значительно меньше, чем для атомов серебра в регулярном окружении, и слабо зависит от поля.

### Л и т е р а т у р а

[1] Ahlers F. J., Lohse F., Spaeth J.-M. Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, N 3, p. 1249—1255.  
 [2] Ahlers F. J., Lohse F., Hangleiter Th., Spaeth J.-M., Bartram R. H. J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984, vol. 17, N 27, p. 4877—4888.  
 [3] Fookale M., Ahlers F. J., Lohse F., Spaeth J.-M., Bartram R. H. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1985, vol. 18, N 10, p. 1963—1974.  
 [4] Ahlers F. J., Spaeth J.-M. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1986, vol. 19, N 24, p. 4693—4708.  
 [5] Delbecq C. J., Hayes W., O'Brien M. C. M., Yuster P. H. Proc. Roy. Soc., 1963, vol. A271, N 1, p. 243—267.

- [6] Мельников Н. И., Баранов П. Г., Житников Р. А., Романов Н. Г. ФТТ, 1971, т. 13, № 8, с. 2276—2282.
- [7] Melnikov N. I., Baranov P. G., Zhitnikov R. A. Phys. St. Sol. (b), 1971, vol. 46, N 1, p. k73—k76.
- [8] Баранов П. Г., Вещунов Ю. П., Житников Р. А., Романов Н. Г. Опт. и спектроск., 1981, т. 50, № 3, с. 479—485.
- [9] Lüty F.  $F_A$ -centers in alkali halide crystals. In: Physics of color centers (ed. Fowler W. B.), New York—London: Acad Press, 1968, p. 181—242.
- [10] Мельников Н. И., Житников Р. А., Баранов П. Г. ФТТ, 1972, т. 14, № 3, с. 884—888.
- [11] Gellerman W., Lüty F., Pollak C. R. Opt. Commun., 1981, vol. 39, N 3, p. 391—394.
- [12] Goovaerts E., Andriessen J., Nistor S. V., Schoemaker D. Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 1, p. 29—39.
- [13] Baranov P. G., Khramtsov V. A. Phys. St. Sol. (b), 1980, vol. 101, N 1, p. 153—159.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
29 июля 1987 г.