

Спектроскопия с временным разрешением автолокализованных экситонов во фторидах щелочно-земельных металлов при импульсном облучении электронами

© В.Ф. Штанько, Е.П. Чинков

Томский политехнический университет,
634004 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1997 г.)

Методом абсорбционной спектроскопии с наносекундным разрешением при комнатной температуре изучены закономерности создания и эволюции первичной дефектности в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 при воздействии импульса ускоренных электронов. Показано, что спектрально-кинетические характеристики автолокализованных экситонов (АЭ), создаваемых в ненарушенных участках решетки этих кристаллов, качественно подобны. Обнаружена частичная поляризация поглощения АЭ в CaF_2 . Усложнение структуры спектров переходного поглощения в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 связано с образованием экситонов, локализованных в фазовых включениях гомологической катионной примеси. Спектральные характеристики экситонов, локализованных в ненарушенных участках решетки CaF_2 и SrF_2 и в их фазовых включениях в BaF_2 , совпадают, однако время релаксации последних оказывается значительно меньше. В области спектра ≥ 5 eV обнаружено короткоживущее ($\tau \leq 100$ ns) поглощение дефектов неизвестной природы.

Облучение ионизирующей радиацией фторидов щелочно-земельных металлов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) при температурах не выше комнатной приводит к эффективному созданию автолокализованных экситонов (АЭ), которые обычно представляют в виде пары близкорасположенных F - и H -центров [1–4]. Однако относительно структуры АЭ имелись некоторые разногласия: если для CaF_2 считалась более пригодной модель АЭ в виде одной конфигурации F , H -пары с тремя триплетными подуровнями, то для SrF_2 и BaF_2 не исключалась возможность образования различных конфигураций со своим временем жизни [1].

Детальный анализ переходного поглощения в CaF_2 позволил недавно [5] установить спектрально-кинетические характеристики по крайней мере трех конфигураций АЭ, а также их закономерное изменение в зависимости от расстояния между компонентами F , H -пары. Было также предположено, что в свой состав АЭ могут включать и другие дефекты структуры, в частности сложные дырочные ядра.

К сожалению, на других кристаллах с решеткой флюорита подобный анализ до сих пор не проводился. Целью настоящей работы является изучение спектрально-кинетических характеристик переходного поглощения в кристаллах SrF_2 и BaF_2 при воздействии при комнатной температуре импульса ускоренных электронов. Далее мы покажем, что закономерности создания и эволюции первичной дефектности, обнаруженные в CaF_2 [5], также характерны для SrF_2 и BaF_2 .

1. Эксперимент

Номинально чистые кристаллы CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 выращены методом Стокбаргера в ГОИ (Санкт-Петербург) В.М. Рейтеровым. Метод импульсной спектроскопии

описан в [6]: методика прецизионных измерений аналогична [5]. Максимальная энергия ускоренных электронов 0.28 MeV, длительность импульса (тока) на полувысоте 12 ns, плотность энергии 0.103 J/cm², временное разрешение 7 ns. С целью исключения искажений, вносимых в форму измеряемых спектров многократным облучением, образцы обесцвечивались нефилтрованным светом ртутной лампы высокого давления. Частота следования импульсов облучения выбрана $\sim 10^{-3}$ Hz. Контроль осуществлялся при помощи измерений на параллельных сколах свежих образцов. Поскольку эффективность создания АЭ резко зависит от температуры кристалла [1,4,7], образцы при облучении термостатировались.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a–c* представлены спектры переходного поглощения кристаллов флюорита, измеренные при 295 K с различной задержкой относительно окончания импульса электронов. Характерный вид измеренных нами спектров (огibaющих полос) качественно согласуется с ранее полученным в работе [1] при 10 K. Обычно в спектрах выделяют электронный и дырочный компоненты поглощения АЭ [1], которые смещены относительно спектральных положений максимумов пространственно разделенных F - и H -центров [8] в области меньших и больших энергий фотонов соответственно. Однако это разделение является весьма условным, поскольку как при 10 K [1], так и при 295 K (рис. 1) в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 заметно возрастает поглощение в спектральной области, расположенной между этими компонентами. Действительно, только в CaF_2 переходное поглощение (рис. 1, *a*) можно представить в виде совокупности двух полос; в спектрах SrF_2 и BaF_2 (рис. 1, *b, c*) проявляется более развитая структура.

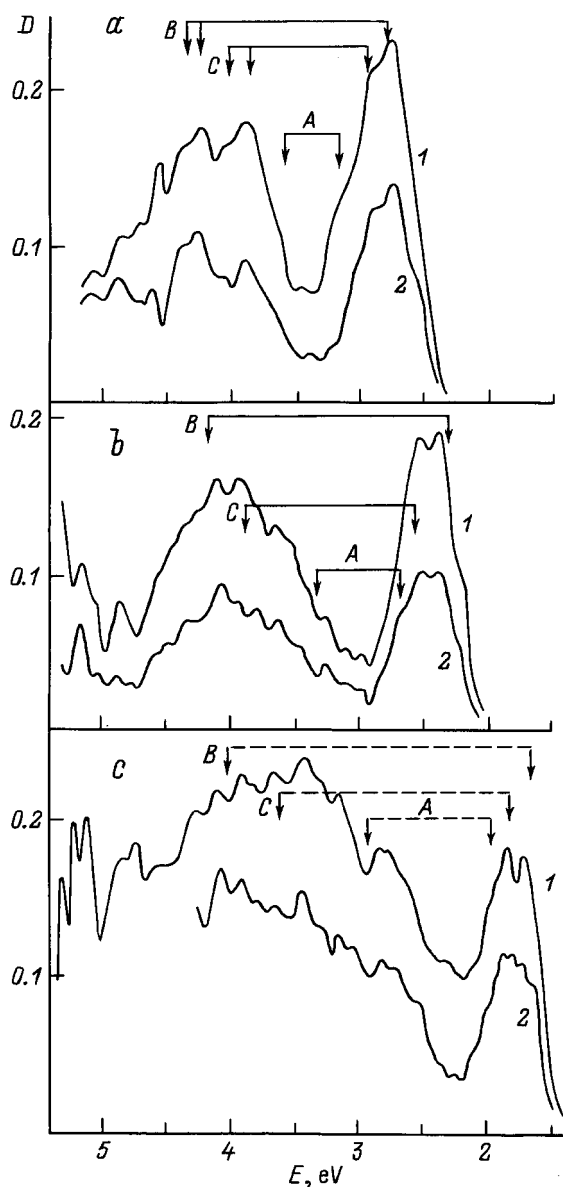


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов CaF_2 (a), SrF_2 (b) и BaF_2 (c), измеренные при 295 К спустя 10 (1), 500 (2a), 300 (2b) и 150 ns (2c) после окончания импульса ускоренных электронов.

Интенсивность наведенного поглощения в области электронных компонентов уменьшается в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , однако контуры полос остаются примерно одинаковыми. В области дырочных компонентов наряду с селективным по спектру увеличением интенсивности наблюдается явное уширение полос с ~ 1.5 eV в CaF_2 до ~ 2.5 eV в BaF_2 (ср. кривые 1 на рис. 1, a–c). Причем в BaF_2 интенсивность дырочного компонента выше, чем электронного (рис. 1, c). Следовательно, усложнение структуры спектров переходного поглощения в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 происходит за счет изменений, возникающих как в области дырочных компонентов, так и области спектра, расположенной между максимумами

электронного и дырочного компонентов. Причем если спектральная область 4–5 eV соответствует дырочным переходам как в BaF_2 , так в CaF_2 и SrF_2 , то область 2–3 eV — электронным в CaF_2 и SrF_2 , но дырочным в BaF_2 (ср. кривые 1 на рис. 1, a–c).

При комнатной температуре релаксации поглощения АЭ во флюоритах обычно описывается экспоненциальной зависимостью с одной постоянной времени [1,3,4,7]. Однако как в CaF_2 [5], так в SrF_2 и BaF_2 значение этой постоянной является "усредненным". Например, в области электронных компонентов поглощения АЭ оно изменяется в пределах 0.8–1.3 μs в CaF_2 , 0.38–0.45 μs в SrF_2 и 0.20–0.30 μs в BaF_2 . Поскольку полосы перекрываются (ср. кривые 1, 2 рис. 1, a–c) проследить за релаксацией переходного поглощения в SrF_2 и BaF_2 при 295 К сложно. Для расшифровки структуры спектров по аналогии с работой [5] использованы коэффициенты спада (K) наведенного поглощения к фиксированному моменту времени после окончания импульса электронов: 300 ns в SrF_2 и 150 ns в BaF_2 . Во всех кристаллах обнаружено резкое изменение значений K в спектральной области, расположенной между максимумами электронного и дырочного компонентов поглощения АЭ. Однако если в CaF_2 эти изменения наблюдались в основном в относительно узком диапазоне перекрытия полос поглощения этих компонентов [5], то в SrF_2 и BaF_2 — и на низкоэнергетическом спаде дырочных компонентов.

Как показал графический анализ, релаксация наведенного поглощения в BaF_2 в дырочном компоненте не может быть описана, как в CaF_2 и SrF_2 , экспоненциальной зависимостью с одной "усредненной" постоянной. Поэтому нами дополнительно изучено спектральное распределение различных временных составляющих, которые представлены на рис. 2 огибающими без учета тонкой структуры. Исходный спектр поглощения (кривая 1) измерен спустя 10 ns после окончания облучения при плотности энергии в импульсе $\sim 0.2 \text{ J/cm}^2$. Сравнение

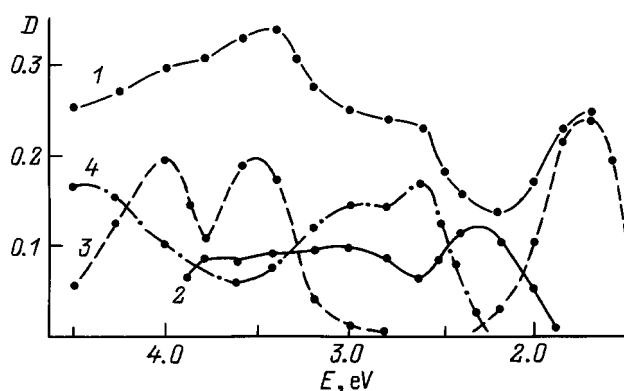


Рис. 2. Спектральное распределение временных составляющих в релаксации переходного поглощения в BaF_2 , наведенного при 295 К импульсом ускоренных электронов (плотность энергии $\sim 0.2 \text{ J/cm}^2$). 1 — интегральный спектр, измеренный спустя 10 ns после окончания импульса, 2–4 — составляющие с "усредненными" постоянными 60, 250 и 400 ns соответственно.

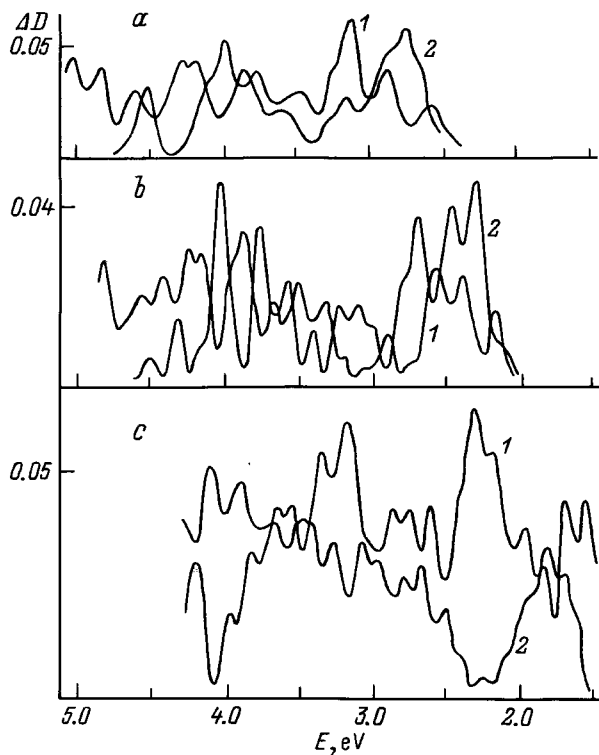


Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристаллов флюорита, полученные путем разложения по методу Аленцева–Фока разностных спектров $D(10\text{ ns}) - D(0.5\ \mu\text{s})$ в CaF_2 (a), $D(10\text{ ns}) - D(300\text{ ns})$ в SrF_2 (b) и $D(10\text{ ns}) - D(150\text{ ns})$ в BaF_2 (c), измеренных при 295 К: 1 — после вычитания медленных составляющих из разностных спектров, 2 — после вычитания спектров, показанных на рис. 1, a–c, из разностных спектров.

с данными, представленными на рис. 1, c, показывает, что увеличение плотности энергии возбуждающего импульса электронов сопровождается изменением соотношения интенсивностей ряда полос. Спектральное распределение "усредненной" постоянной $250 \pm 50\text{ ns}$ (кривая 3 на рис. 2) в BaF_2 напоминает распределение электронных и дырочных компонентов АЭ в CaF_2 и SrF_2 (кривые 1 на рис. 1, a, b). Причем ее вклад в дырочный компонент поглощения АЭ в BaF_2 , как в CaF_2 и SrF_2 , оказывается ниже, чем в электронный. Аналогичное заключение сделано в работе [1], в которой в релаксации поглощения АЭ при 10 К в CaF_2 и SrF_2 выделены три, а в BaF_2 — четыре временных составляющих. Сравнение данных, полученных при 295 К в настоящей работе (рис. 1, 2) и при 10 К в [1], позволяет сделать вывод об отсутствии в ряду флюоритов теплового смешивания временных составляющих.

Спектральное распределение "усредненных" составляющих 60 ns и $400 \pm 50\text{ ns}$ в BaF_2 качественно согласуется с распределением электронных и дырочных компонентов АЭ в CaF_2 и SrF_2 (ср. кривые 2, 4 на рис. 2 и кривые 2 на рис. 1, a, b соответственно), за исключением того факта, что в номинально чистых кристаллах интенсивность

наведенного поглощения на низко- и высокоэнергетических спадах электронных компонентов оказывается значительно ниже. Однако даже в номинально чистом CaF_2 интенсивность этого поглощения зависит не только от температуры [4,5], но и от предыстории [10].

Результаты разложения исходных спектров переходного поглощения в SrF_2 и BaF_2 (кривые 1 на рис. 1, b, c) на составляющие полосы с применением обобщенного метода Аленцева–Фока [9] представлены на рис. 3. Для сравнения приведены аналогичные данные для CaF_2 [5] (рис. 3, a). Анализ данных, представленных на рис. 1–3, позволяет установить следующие закономерности.

1) Результаты спектрально-кинетических измерений при 295 К (кривые 1, 2 на рис. 1, a–c) однозначно свидетельствуют о наличии сложной структуры в спектрах не только электронного, но и дырочного компонентов поглощения АЭ во флюоритах. В последнем случае она обычно приписывалась ошибкам измерений [1]. Полуширина выделенных полос поглощения при 295 К составляет не более 0.1 eV.

2) Во всех исследованных кристаллах в коротковолновой области спектра ($\sim 5\text{ eV}$) обнаружено поглощение (рис. 1, a–c), релаксация которого происходит быстрее ($\tau \leq 100\text{ ns}$), чем в электронных компонентах поглощения АЭ. Интенсивность наведенного короткоживущего поглощения зависит от предыстории кристаллов [10] и возрастает в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 .

3) Наблюдается удовлетворительное совпадение спектральных положений максимумов ряда выделенных полос из области электронных компонентов поглощения АЭ в CaF_2 и SrF_2 с максимумами из области дырочного в BaF_2 (ср. кривые 1, 2 на рис. 3, a–c).

4) При разложении исходных спектров переходного поглощения на составляющие полосы во всех флюоритах наблюдается "красный" сдвиг ($\sim 0.1\text{ eV}$) максимумов полос (ср. кривые 1, 2 на рис. 3, a–c), за исключением низкоэнергетической области спектра в BaF_2 (рис. 3, c), что, возможно, связано с большей ошибкой измерений в этой области.

Следует отметить, что переходное поглощение во флюоритах является частично поляризованным. Ранее сообщалось только о фактах фотоиндуцированного дихроизма поглощения АЭ в SrF_2 [11] и частичной π -поляризации свечения АЭ (~ 0.05) в CaF_2 и (~ 0.1) в SrF_2 [1].

На рис. 4, a показан характерный вид угловых зависимостей значений оптической плотности, измеренных в кристалле CaF_2 при 295 К на фиксированных длинах волн через 10 ns после окончания импульса ускоренных электронов. Вращение вектора напряженности электрического поля световой волны осуществлялось в плоскости, расположенной под углом $\sim 35^\circ$ к плоскости (110), параллельно которой был вырезан образец. Из данных рис. 4, a однозначно следует, что имеется качественное различие угловых зависимостей для переходов из области электронного и дырочного компонентов поглощения АЭ в CaF_2 . Несмотря на то что

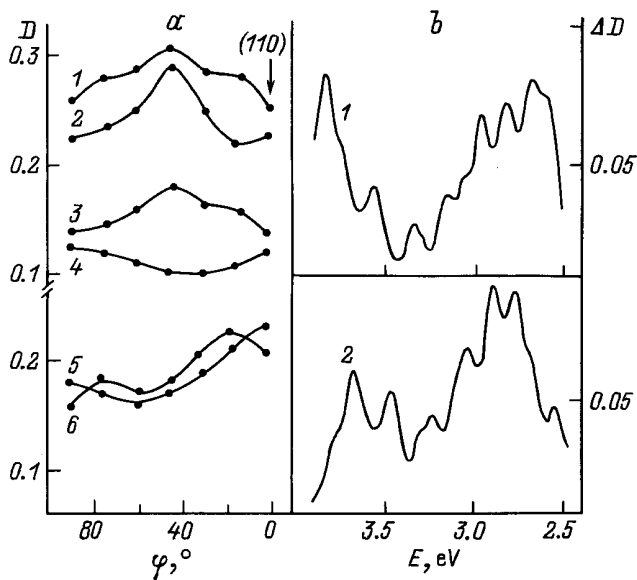


Рис. 4. а) Угловые зависимости значений оптической плотности переходного поглощения в CaF_2 , измеренные в поляризованном свете на фиксированных длинах волн спустя 10 ns после окончания импульса электронов при 295 К, E (eV): 1 — 2.75, 2 — 2.9, 3 — 2.675, 4 — 2.475, 5 — 3.8, 6 — 3.95, φ — угол между плоскостью поляризации света и плоскостью (110) кристалла, расположенной под углом 35° к плоскости вращения вектора напряженности электрического поля световой волны. б) Производные спектры, полученные при разложении по методу Аленцева–Фока исходных спектров поглощения CaF_2 , измеренных при 295 К спустя 10 ns после окончания импульса электронов при двух значениях углов ориентации вектора напряженности электрического поля световой волны 15 и 45° .

угловые зависимости сильно искажены спектральным перекрытием полос поглощения, полученные результаты прямо свидетельствуют о различной степени поляризации поглощения в пределах одного компонента АЭ. Для проверки спектрального положения полос измерены исходные спектры в момент окончания импульса электронов при двух значениях углов поляризации световой волны (15 и 45°), при которых в выбранной схеме измерений была достигнута максимальная степень поляризации поглощения (~ 0.13). Производные спектры, полученные путем разложения исходных спектров по методу Аленцева–Фока, представлены на рис. 4, б. Анализ полученных данных позволяет не только подтвердить наличие сложной структуры в спектре поглощения АЭ в CaF_2 [5], но и выявить удовлетворительное совпадение спектральных положений максимумов ряда полос, выделенных на основе поляризационных измерений в CaF_2 (рис. 4, б) и кинетических в CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 (рис. 3, а–с).

Однако имеется некоторое противоречие. Данные рис. 4, б (кривые 1, 2) однозначно свидетельствуют о присутствии выделенных полос в исходном спектре поглощения АЭ в CaF_2 , т.е. измеренном к моменту окончания импульса ускоренных электронов. Поскольку поглощение является поляризованным, в детектируемых

по времени спектрах CaF_2 (кривые 1, 2 на рис. 1, а) эти полосы должны проявляться с одинаковыми весовыми коэффициентами, что противоречит факту появления "красного" сдвига (кривые 1, 2 на рис. 3, а). Эффект "красного" сдвига максимумов полос может быть вызван различной термической устойчивостью дефектов. Выше уже отмечен факт резкого изменения значений K как в CaF_2 [5], так и в SrF_2 и BaF_2 . Кроме того, из представленных на рис. 2 данных (кривые 2–4) прямо следует, что спектральное распределение временных составляющих в BaF_2 оказывается различным. Однако в CaF_2 и SrF_2 "красный" сдвиг наблюдается при разложении на составляющие полосы электронных компонентов (рис. 3, а, б), в которых релаксация наведенного поглощения, как и в BaF_2 , также описывается "усредненными" постоянными.

3. Обсуждение результатов

Обычно считается [1], что создание АЭ происходит в бездефектных участках решетки флюорита. В предыдущей работе [5] электронный и дырочный компоненты поглощения АЭ в CaF_2 мы дополнительно разделили на группы полос (на рис. 1, а они отмечены стрелками), которые приписали созданию по крайней мере трех различных конфигураций АЭ. В спектре переходного поглощения SrF_2 проявляется более развитая структура, что позволило уже в более ранних работах [1, 11] предположить возможность образования различных конфигураций АЭ (в отличие от данных [11] в настоящей работе в спектрах SrF_2 (рис. 1, б) выявлена более сложная структура). Соответствующие этим конфигурациям АЭ группы полос отмечены на рис. 1, б стрелками и обозначены А и В (согласно [5]). По аналогии с CaF_2 нами добавлена третья группа С. Выделить аналогичные группы полос в спектре поглощения BaF_2 трудно по следующим причинам.

Во-первых, в исходном спектре BaF_2 (рис. 1, с) дырочный компонент поглощения АЭ очень уширен. Это предполагает либо сильное расщепление энергетических подуровней, либо более диффузное, чем в CaF_2 и SrF_2 , распределение заряда на дырочном ядре АЭ в BaF_2 . Однако считается [1], что во флюоритах дырка локализована на ядре АЭ преимущественно на межузельном фторе ($\sim 70\%$), т.е. как на H -центре [12]. Кроме того, параметры D и E , характеризующие в спиновом гамильтониане отклонение окружения АЭ от кубической симметрии, оказываются во флюоритах также одного порядка [2, 13–15].

Во-вторых, в отличие от CaF_2 и SrF_2 интенсивность наведенного поглощения в интегральном спектре в области дырочного компонента АЭ в BaF_2 выше, чем в области электронного (рис. 1, с). Причем спектральное распределение временной составляющей, описывающей не менее 95% спада оптической плотности в электронном компоненте в BaF_2 (кривая 3 на рис. 2), не совпадает с обычным делением спектра переходного поглощения на электронный и дырочный компоненты.

В-третьих, спектральное положение максимумов полос поглощения как близкорасположенных (т.е. в составе АЭ), так и пространственно разделенных F - и H -центров в кристаллах флюорита подчиняется правилу Моллво-Айви [1]. Причем энергия электронных переходов обнаруживает более резкую зависимость от параметра решетки, чем энергия дырочных. Это правило хорошо выполняется и при выделении в электронных и дырочных компонентах поглощения АЭ во флюоритах дополнительных групп полос. Однако для случая с BaF_2 , как и в [1], необходимо предположить, что к дырочному поглощению АЭ относятся переходы с энергией фотонов $h\nu > 3.2$ eV. Этот же вывод прямо следует и из анализа спектрального распределения временных составляющих в BaF_2 (рис. 2).

В предыдущей работе [5] мы показали, что имеется закономерное изменение спектрально-кинетических характеристик различных конфигураций АЭ в зависимости расстояния между компонентами первичной F , H -пары: как в CaF_2 , так и в SrF_2 спектральное распределение наиболее короткоживущего компонента в релаксации поглощения АЭ как бы включает в себя распределение наиболее долгоживущих. Мы предполагаем, что аналогичная ситуация имеет место в случае BaF_2 . При этом в состав выделенных групп полос в BaF_2 (показаны на рис. 1, с стрелками в соответствии с обозначениями [5]) по аналогии с CaF_2 и SrF_2 также не включены высокоэнергетические переходы.

Совокупность представленных выше фактов позволяет заключить, что к поглощению АЭ, созданных в ненарушенных участках решетки BaF_2 , относится только спектральное распределение "усредненной" составляющей, описывающей $\sim 95\%$ спада оптической плотности в электронном компоненте. За исключением постепенного смещения в ИК-область спектра максимумов электронных компонентов, спектральные характеристики АЭ в ряду флюоритов имеют гораздо больше сходства, чем отличий (см. кривые 1 на рис. 1, a, b и кривая 3 на рис. 2).

Таким образом, переходное поглощение в BaF_2 обусловлено не только созданием АЭ в ненарушенной решетке. Появление структурных дефектов при выращивании номинально чистых кристаллов флюорита может быть связано с различными причинами. Одной из них является нарушение стехиометрии. Литературные данные, посвященные изучению этого вопроса, немногочисленны (см., например, [16,17]). Однако для флюоритов с наиболее "тесной" решеткой типа CaF_2 эта причина кажется наиболее вероятной при объяснении некоторых экспериментальных результатов, не укладывающихся в рамки общепризнанных механизмов дефектообразования. Например, плотностные зависимости эффективности создания близкорасположенных и пространственно разделенных F , H -пар носят сублинейный характер [4,18] при концентрациях создаваемых дефектов, значительно меньших, чем соответствующие условию перехода Мотта [19]. Причем интенсивность

и спектральный состав наведенного переходного поглощения зависят от предыстории кристаллов (технология выращивания, режим термообработки [10]).

В более "рыхлых" решетках SrF_2 и BaF_2 появление структурных дефектов мы связываем с вхождением гомологической примеси при выращивании. Следует отметить, что исходная чистота кристаллов флюорита, выращенных из расплава, подвергалась сомнению и раньше (см., например, [8,20–23]). Как правило, в большинстве работ отмечалось высокое содержание в кристаллах гомологической катионной примеси: по разным оценкам до $10^{17} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ионов Ca^{2+} в SrF_2 и ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в BaF_2 . Проведенный нами спектральный анализ также показывает присутствие гомологической катионной примеси в исследованных кристаллах SrF_2 и BaF_2 . Однако данный вывод непосредственно следует и из анализа полученных результатов.

Действительно, характерный вид спектров переходного поглощения, измеренных в кристаллах, выращенных в ГОИ (см. [4,5,7], а также данные настоящей работы) и "Harshaw" [1], качественно согласуется. Тем не менее только спектральное распределение временных составляющих дает наиболее полную информацию о структуре спектров поглощения АЭ, созданных в ненарушенной решетке.

Как отмечено выше, усложнение структуры спектров в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 сопровождается уменьшением интенсивности наведенного поглощения в электронных компонентах (ср. кривые 1 на рис. 1, $a-c$). Мы полагаем, что эффективность создания АЭ в ненарушенных участках решетки уменьшается в ряду флюоритов за счет появления дополнительных каналов стока электронных возбуждений. Одним из таких каналов может являться локализация экситонов на дефектах структуры, появление которых в SrF_2 и BaF_2 мы связываем с вхождением гомологической катионной примеси при выращивании. Как показано теоретически в [24], наличие разупорядочения в решетке может приводить к возникновению автолокализованного состояния даже при относительно слабом экситон-фононном взаимодействии. Следует отметить, что в этих кристаллах примесь не распределяется дисперсно, а образует фазовые включения. В-первых, имеется удовлетворительное совпадение спектральных положений максимумов ряда выделенных полос во флюоритах (рис. 3, $a-c$). Во-вторых, спектральное распределение временных составляющих в релаксации поглощения в BaF_2 (кривые 2, 4 на рис. 2) качественно согласуется с распределением электронного и дырочного компонентов АЭ в номинально чистых кристаллах CaF_2 и SrF_2 (кривые 1 на рис. 1, a, b). Следовательно, можно полагать, что в кристалле BaF_2 имеются фазовые включения CaF_2 и SrF_2 . Однако характерное время жизни экситонов локализованных в фазовых включениях CaF_2 (400 ± 50 ns) и SrF_2 (60 ns) в BaF_2 , оказывается значительно меньше, чем у экситонов, локализованных в собственной решетке ($0.8 - 1.3 \mu\text{s}$ в CaF_2 и $0.38 - 0.45 \mu\text{s}$ в SrF_2).

Наличие фазовых включений CaF_2 в кристалле SrF_2 косвенно следует из следующих экспериментальных фактов. Во-первых, наблюдается совпадение спектральных положений максимумов ряда полос в спектрах переходного поглощения CaF_2 и SrF_2 (рис. 3, *a, b*). Во-вторых, контур спектра дырочного компонента в SrF_2 (рис. 1, *b*) явно уширен по сравнению с аналогичными в CaF_2 (рис. 1, *a*) и BaF_2 (кривая 3 на рис. 2). Однако выделение фаз CaF_2 в SrF_2 представляет сложную задачу, поскольку по кинетическим характеристикам поглощение в этих фазах и собственной решетке различается не так резко, как в случае BaF_2 .

Заслуживает особого внимания впервые обнаруженный факт частичной поляризации поглощения АЭ в кристалле CaF_2 . Этот результат не только позволяет объяснить происхождение сложной структуры в спектрах переходного поглощения, но и может рассматриваться как свидетельство образования ограниченного числа возможных конфигураций *F*, *H*-пар. Этот же экспериментальный факт может быть положен в основу объяснения обнаруженного эффекта "красного" сдвига полос. Однако не ясно различие в поляризационных свойствах дефектов, поглощающих в одной и той же спектральной области. Различная степень поляризации поглощения в электронном и дырочном компонентах может служить дополнительным аргументом в пользу идеи расщепления АЭ на электронную и дырочную конфигурации. Ранее этот вопрос рассматривался в основном на базе магнитных измерений [13–15]. Наконец логическое объяснение получает давно установленный факт частичной поляризации свечения АЭ [1]. Высокая степень поляризации поглощения АЭ (~ 0.13) обусловлена либо предисторией образцов [10], либо поляризующим действием электрического поля инжектированного заряда электронного пучка [25].

Природа интенсивного короткоживущего поглощения, наводимого во флюоритах в области $h\nu \geq 5 \text{ eV}$, ранее в литературе не обсуждалась. В предыдущей работе [5] мы предположили, что поглощение в области 4.5–5 eV в CaF_2 может быть обусловлено образованием АЭ, дырочное ядро которых имеет более сложную структуру, чем у *H*-центра. В спектрах переходного поглощения SrF_2 и BaF_2 как при 295 К (рис. 1, 2), так и при 10 К [1] присутствует аналогичные переходы. Следовательно, в данных кристаллах, как и в CaF_2 [5], возможно образование АЭ со сложной структурой дырочного ядра. Однако как в CaF_2 [5], так и в SrF_2 и BaF_2 релаксация поглощения таких АЭ описывается экспоненциальной зависимостью с "усредненными" постоянными времени. С одной стороны, в релаксации переходного поглощения в BaF_2 в области дырочного компонента наблюдается составляющая $\sim 60 \text{ ns}$, но ее появление мы связываем с релаксацией экситонов, созданных в фазовых включениях. Причем в CaF_2 такой составляющей не обнаружено. С другой стороны, интенсивность короткоживущего поглощения увеличивается в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 (кривые 1 на рис. 1, *a-c*), что предполагает влияние предистории.

Влияние гомологической примеси на образование первичной дефектности в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) является предметом постоянного изучения (см., например, [6,26,27]). Невозмущенные *F*, *H*-пары эффективно образуются в ЩГК, легированных легкой катионной или тяжелой анионной примесью (первая группа ЩГК по [27]). В ЩГК с легкими анионными или тяжелыми катионными примесями (вторая группа по [27]) возможно создание экситонов, локализованных на примеси. Причем как в ЩГК, так и во флюоритах наличие примеси приводит к снижению эффективности создания АЭ [6,28]. Однако спектрально-кинетические характеристики АЭ, созданных в номинально чистых и легированных тяжелой катионной примесью флюоритах, совпадают [28]. Известно, что во флюоритах с легкой катионной примесью (как и в ЩГК второй группы [27]) эффективно образуются околопримесные автолокализованные дырки (V_{ka} -центры согласно обозначениям [8,21]). В таких кристаллах, если проводить аналогию с ЩГК [27], должны создаваться экситоны, локализованные на примеси. Действительно, данные настоящей работы предполагают эффективный процесс локализации электронных возбуждений в дефектной решетке. Можно полагать, что имеется аналогия с ЩГК. Однако в отличие от ЩГК во флюоритах гомологическая катионная примесь образует фазовые включения. По-видимому, этим и объясняется обнаруженное в настоящей работе удовлетворительное совпадение спектральных характеристик АЭ, созданных в ненарушенной решетке и в фазовых включениях.

Таким образом, детальный анализ спектров переходного поглощения CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 позволил установить качественное подобие спектрально-кинетических характеристик различных конфигураций АЭ, создаваемых в ненарушенной решетке этих кристаллов. Усложнение структуры спектров в ряду кристаллов флюорита обусловлено образованием экситонов, локализованных в дефектной решетке. Появление дополнительного канала стока электронных возбуждений приводит к снижению эффективности создания АЭ в ненарушенной решетке. Обнаруженные закономерности качественно согласуются с теми, которые наблюдались ранее при облучении номинально чистых и специально легированных гомологической примесью кристаллов флюорита и ЩГК. Природа короткоживущего поглощения в коротковолновой области спектра и причины появления "красного" сдвига при разложении исходных спектров на составляющие полосы окончательно не выяснены.

Список литературы

- [1] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P.H. Stott. Phys. Rev. **B14**, 2, 725 (1976).
- [2] P.J. Call, W. Hayes, M.N. Kabler. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **8**, 4, L60 (1975).
- [3] Н.Н. Ершов, Н.Г. Захаров, П.А. Родный. Опт. и спектр. **53**, 1, 89 (1982).

- [4] Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын, Е.П. Чинков. Изв. вузов. Физика, *1*, 13 (1995).
- [5] Е.П. Чинков, В.Ф. Штанько. ФТТ **39**, 7, 1197 (1997).
- [6] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. Зинатне, Рига. (1987). 183 с.
- [7] И.П. Денисов, В.А. Кравченко, А.В. Маловичко, В.Ю. Яковлев. ФТТ **31**, 7, 22 (1989).
- [8] W. Hayes, A.M. Stoneham. In: Crystals with the Fluorite Structure / Ed. W. Hayes. Oxford (1974). Ch. 4. P. 185–280.
- [9] М.В. Фок. Тр. ФИАН **59**, 3 (1972).
- [10] Е.П. Чинков, В.Ф. Штанько. Тез. VI Междунар. конф. по радиационным гетерогенным процессам. Кемерово (1995). Ч. 1. С. 125; Тез. IX Междунар. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Томск (1996). С. 399.
- [11] T. Eshita, K. Tanimura, N. Iton. Phys. Stat. Sol. (b) **122**, 2, 489 (1984); Nucl. Instrum. Meth. Phys. Rev. **B1**, 452 (1984).
- [12] S. Parker, K.S. Song, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **14**, 4009 (1981).
- [13] Н.Г. Романов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов. Письма в ЖЭТФ **37**, 7, 325 (1983).
- [14] K.S. Song, C.H. Leung, J.M. Spaeth. J. Phys.: Condens. Matter. **2**, 30, 6373 (1990).
- [15] C.H. Leung, C.G. Zhang, K.S. Song. J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 6, 1489 (1992).
- [16] J. Berak, W. Szuszkiewicz. Roczn. Chem. **51**, 12, 2463 (1977).
- [17] S. Wei, D. Ailion. Phys. Rev. **B19**, 9, 4470 (1979).
- [18] В.Ф. Штанько, В.И. Олешко. ЖТФ **59**, 3, 99 (1989).
- [19] N.F. Mott. Phil. Mag. **6**, 62, 287 (1961).
- [20] E. Barsis, A. Taylor. Chem. Phys. **45**, 4, 1154 (1966).
- [21] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Sammers. Proc. Roy. Soc. Lond. **A315**, 69 (1970).
- [22] P.J. Call, W. Hayes, J.P. Stott, A.E. Hughes. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **7**, 14, 2417 (1974).
- [23] R. Birsoy. Phys. Stat. Sol. (a) **62**, 169 (1980).
- [24] Y. Shinozuka, Y. Toyozawa. Techn. Rept ISSR A, 909, 40 (1978).
- [25] В.Ф. Штанько, В.Г. Глыбин, В.М. Толмачев. ЖТФ **68**, 4, 53 (1998).
- [26] O. Arimoto, K. Kan'no, K. Nakamura, Y. Nakai. Phys. Soc. Jap. **53**, 1, 70 (1984).
- [27] В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына. Изв. вузов. Физика, *11*, 94 (1996).
- [28] Л.А. Лисицына, В.М. Рейтеров, В.М. Лисицын, Е.П. Чинков, Л.М. Трофимова. Опт. и спектр. **55**, 5, 875 (1983).