

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## СКРЫТАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛОКАЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ, И МЕТОДЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ \*)

И. П. Теофилов и А. А. Каплянский

### СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение . . . . .                                                                                                                                 | 201 |
| § 1. Анизотропные центры в кубических кристаллах . . . . .                                                                                         | 203 |
| а) Типы анизотропных центров и их структура . . . . .                                                                                              | 203 |
| б) Оптические свойства анизотропных центров . . . . .                                                                                              | 209 |
| в) Скрытая оптическая анизотропия кубических кристаллов с анизотропными центрами и общие принципы ее исследования . . . . .                        | 213 |
| § 2. Фотохимические процессы в кубических кристаллах, содержащих анизотропные центры . . . . .                                                     | 214 |
| § 3. Поляризованная люминесценция кубических кристаллов . . . . .                                                                                  | 223 |
| § 4. Расщепление линий в спектрах кубических кристаллов под действием направленной упругой деформации (пьезоспектроскопическое явление) . . . . .  | 228 |
| § 5. Расщепление линий в спектрах кубических кристаллов под действием внешних магнитных и электрических полей . . . . .                            | 230 |
| а) Явление Зеемана для анизотропных центров в кубических кристаллах. Парамагнитный резонанс анизотропных центров в кубических кристаллах . . . . . | 230 |
| б) Влияние электрического поля на спектры анизотропных центров в кубических кристаллах . . . . .                                                   | 234 |
| Цитированная литература . . . . .                                                                                                                  | 236 |

### ВВЕДЕНИЕ

Представления об изотропности оптических свойств кубических кристаллов, обоснованные всей экспериментальной и теоретической кристаллооптикой, являются старыми и общепринятыми. Не обладая ни дихризмом поглощения, ни двулучепреломлением — этими характерными признаками оптической анизотропии, — кубические кристаллы, как чистые, так и активированные посторонними примесями, подобны в оптическом отношении аморфным твердым и жидким веществам. Однако, несмотря на отсутствие явных признаков оптической анизотропии, существует ряд интересных оптических явлений, в которых обнаруживается так называемая «скрытая» оптическая анизотропия кубических кристаллов. Понятие скрытой анизотропии вполне изотропных оптических сред подразумевает переход от макроскопического рассмотрения оптических свойств к их

\*) Расширенный текст доклада, прочитанного на II Совещании по физике щелочно-галлоидных кристаллов (Рига, июнь 1961 г.).

микроскопическому рассмотрению с учетом анизотропных свойств элементарных актов взаимодействия вещества со светом.

Настоящий обзор посвящен скрытой оптической анизотропии кубических кристаллов, возникающей благодаря присутствию в высокосимметричной кубической решетке особого рода локальных нарушений решетки, которые мы будем называть анизотропными центрами (АЦ). Основной их особенностью является анизотропное строение, обычно позволяющее (в случае достаточно простых центров) выделить некоторое преимущественное направление — ось центра. Из-за регулярности кубической решетки оси АЦ не могут располагаться произвольно и жестко ориентируются в решетке вдоль осей симметрии кристалла того или иного порядка —  $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ , имеющих в кубических кристаллах (рис. 1). Благодаря

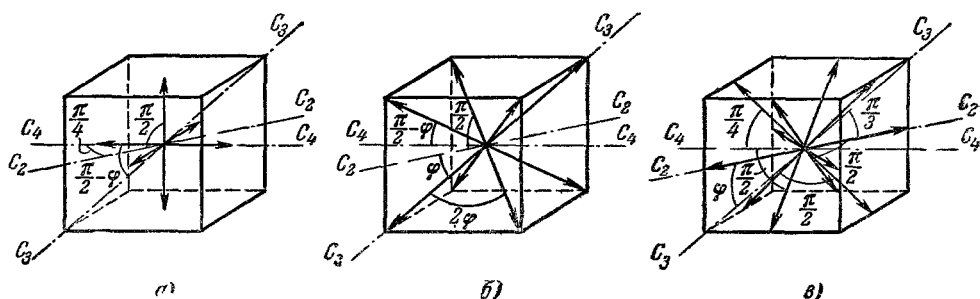


Рис. 1. Ориентация анизотропных центров в кубических кристаллах: а) вдоль осей  $C_4$ ; б) вдоль осей  $C_3$ ; в) вдоль осей  $C_2$ .

наличию нескольких эквивалентных осей симметрии —  $3C_4$ , или  $4C_3$ , или  $6C_2$  — АЦ определенного типа образуют в решетке несколько ( $n=3$ , или 4, или 6) эквивалентных групп, отличающихся только ориентацией в решетке. Таким образом, кубический кристалл с АЦ может рассматриваться как макроскопически изотропная суперпозиция нескольких анизотропных кристаллов: трех тетрагональных, четырех тригональных или шести ромбических.

Анизотропный характер центров приводит к тому, что оптические свойства отдельных центров обладают резко выраженной анизотронией, так что каждая группа центров с параллельно расположенными осями представляет собой систему, оптически анизотропную. Оптическая изотропия кристалла в целом является следствием усреднения анизотропных оптических свойств центров, имеющего место из-за существования нескольких групп центров, при этом оптическая анизотропия отдельных групп оказывается скрытой. Ее существование обуславливает, однако, ряд своеобразных оптических явлений в кубических кристаллах, отличающих последние от изотропных аморфных сред. Изучение этих явлений представляет не только самостоятельный интерес, но и имеет важное значение для получения разносторонней и ценной информации об АЦ, которые являются очень распространенным типом дефектов в кубических кристаллах, нередко определяющим самые различные физические свойства кристаллов.

В § 1 рассматриваются различные типы АЦ и их основные свойства, а также указаны физические явления, в которых участвуют АЦ. Материал этого параграфа не претендует на полноту, имея своей целью дать на конкретных примерах общее представление об АЦ как специфическом типе дефектов кубических кристаллов. Особо рассмотрены оптические свойства АЦ, вызывающие скрытую оптическую анизотропию кубических кристаллов, и общие принципы исследования этой анизотропии.

Следующие параграфы (§ 2—5) посвящены обзору работ по исследованию отдельных характерных оптических явлений, связанных с присутствием в решетке АЦ, и той информации о центрах, которая может быть получена при изучении этих явлений.

### § 1. АНИЗОТРОПНЫЕ ЦЕНТРЫ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

а) Типы анизотропных центров и их структура. К настоящему времени в кубических кристаллах установлено существование многочисленных типов дефектов, которые обладают анизотропией. Нас будут интересовать наиболее «простые» АЦ, в структуре которых можно выделить одно преимущественное направление, либо центры, находящиеся в кристаллическом поле, имеющем одно выделенное направление. Существование такого направления — оси центра — можно рассматривать как основной, необходимый и достаточный признак, определяющий понятие анизотропного центра. Природа анизотропии центров может быть различной.

Анизотропия может быть обусловлена прежде всего сложностью структуры самого центра, состоящего из нескольких «точечных» дефектов и занимающего, таким образом, несколько узлов решетки. Характерным примером АЦ такого типа служат широко известные сложные электронные и дырочные центры окраски щелочно-галогидных кристаллов. В наиболее употребительной в настоящее время модели центров, предложенной Зейтцем<sup>1,2</sup>, эти центры рассматриваются как различные комплексы катионных и анионных вакансий, захватившие электроны или дырки (рис. 2). В этой модели  $R_1$  и  $R_2$  — центры окраски — рассматриваются как пары соседних анионных вакансий, захвативших соответственно один или два электрона\*);  $M$ -центр состоит из ассоциации  $F$ -центра с нейтральной парой вакантных узлов. Аналогичные модели (на основе катионных вакансий и захваченных дырок) предложены Зейтцем и для дырочных  $V$ -центров. Как видно из рисунка, АЦ данного типа можно уподобить жестко ориентированным в решетке «двухатомным» или «трехатомным» молекулам. Рис. 2 наглядно демонстрирует основное отличие АЦ от «изотропных» центров (в данном случае  $F$ -центров), заключающееся в наличии у АЦ выделенной оси, совпадающей в случае  $R$ - и  $M$ -центров с осью симметрии  $C_2$  кристалла. Из рис. 2 ясна причина «принудительной» жесткой ориентировки АЦ в решетке\*\*).

Сложные центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах дают пример анизотропной комбинации дефектов в химически-чистом кристалле. По своему характеру близки к такого рода АЦ и сложные

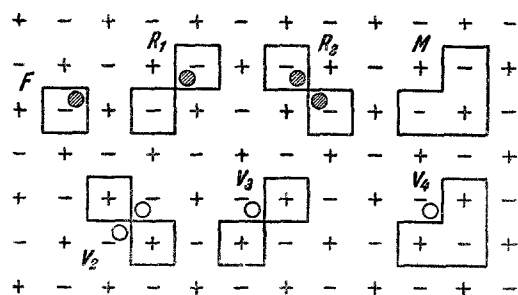


Рис. 2. Модель Зейтца центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах<sup>2</sup>.

Квадрат — вакансия, заштрихованный кружок — электрон, незаштрихованный — дырка

\*)  $R_2$  фактически является парой  $F$ -центров, а  $R_1$  — аналогичной однократно ионизованной парой. Поэтому эти центры часто называют соответственно  $F_2^-$  и  $F_2^{+}$ -центрами.

\*\*) Следует отметить, что модели Зейтца нельзя сейчас рассматривать как установленные окончательно. Имеются и другие модели центров окраски, в частности Пика<sup>2а</sup>, где сложные электронные центры интерпретированы как ассоциации  $F$ -центров, и Варли<sup>2б</sup> где рассматриваются междоузельные атомы и ионы.

примесные центры, образованные при ассоциации, например, двух однозарядных примесных ионов металла (Ag, Tl), замещающих катионы основной решетки щелочно-галогидных кристаллов. На рис. 3 показан парный центр из ионов  $Tl^+$ , образующийся в рентгенизованных кристаллах CsJ и имеющий ориентацию вдоль  $C_4$ .

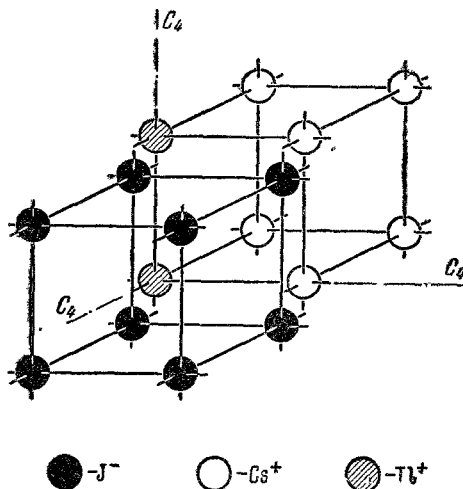


Рис. 3. Схема парного центра из ионов  $Tl^+$  в решетке иодистого цезия.

Другого вида сложные по структуре АЦ состоят из разнородных по своей природе точечных дефектов. Они во многих случаях образуются в ионных кубических кристаллах при изоморфном замещении ионов основной решетки примесными ионами с отличающейся валентностью. При таком гетеровалентном замещении ионов в кристалле возникает избыточный электрический заряд, который для своей компенсации требует присутствия в решетке заряженных дефектов другого типа. Таким образом, введение в ионную решетку примесных ионов с отличающимся зарядом приводит к обогащению кристалла «компенсирующими» дефектами. Бла-

годаря кулоновскому притяжению этих разнородных нарушений, имеющих эффективные заряды противоположного знака, они имеют тенденцию ко взаимному сближению, из-за чего компенсация избыточного или недостаточного заряда введенного иона может осуществляться соответствующим дефектом, расположенным в непосредственной близости к примесному иону, часто в его первой координационной сфере (так называемый принцип локальной компенсации заряда<sup>2в</sup>). Взаимодействие примесного иона с соседними компенсирующими дефектами приводит к образованию сложных «молекулярных» центров, обладающих анизотропией.

Многообразие способов компенсации и типов компенсирующих дефектов обуславливает существование многих различных типов АЦ, образующихся при взаимодействии примесных ионов с дефектами. Так, избыточный положительный заряд внедренного катиона может быть компенсирован несколькими способами. Компенсация за счет появления катионной вакансии в основной решетке кристалла осуществляется, например, при замещении двухзарядными ионами  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Cd^{++}$  однозарядных катионов в щелочно-галогидных кристаллах<sup>3,4</sup>. В этом случае энергия связи ориентированного по  $C_2$  АЦ, относящегося к так называемым Z-центрам и состоящего из металлического иона  $M^{++}$  с соседней катионной вакансией, составляет  $\sim 0,3$  эв<sup>4</sup>. Другого рода комбинации  $M^{++}$  с катионными вакансиями дают другие типы Z-центров<sup>5</sup>. Компенсация может происходить также путем внедрения в анионный узел решетки второй посторонней примеси с избыточным отрицательным зарядом или в катионный узел посторонней примеси с недостаточным положительным зарядом. Последнее имеет место, например<sup>3</sup>, в кристалле NiO, в решетке которого, состоящей из двухзарядных ионов  $Ni^{2+}$  и  $O^{2-}$ , некоторые ионы никеля трехвалентны; компенсация заряда  $Ni^{3+}$  происходит за счет примеси ионов  $Li^+$  в катионных узлах (рис. 4). Возможна компенсация избыточных зарядов легкими заряженными частицами (электронами), локализующимися вблизи примесного иона.

Аналогичным образом могут быть рассмотрены способы компенсации и при других случаях гетеровалентного замещения — при внедрении катионов с недостатком положительного заряда и при недостаточных и избыточных отрицательных зарядах, возникающих при внедрении в решетку анионов (характерный пример<sup>3</sup> — образование в системе  $\text{AgBr}$  с добавкой  $\text{Ag}_2\text{S}$  ассоциированных комплексов из  $\text{S}^{2-}$  и вакансии  $\text{Br}^-$ ).

В случае, когда разница в зарядах примеси и замещаемого ею иона решетки велика, может случиться, что для полной локальной компенсации заряда примеси требуется несколько близко расположенных компенсирующих дефектов. Такая ситуация имеет, например<sup>6</sup>, место в щелочных фторидах с шестивалентным ураном  $\text{U}^{6+}$ , когда избыточный заряд  $+5e$  урана в катионном узле компенсируется пятью ионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ , замещающими пять из шести ионов  $\text{F}^-$  в первой координационной сфере вокруг  $\text{U}^{6+}$  с образованием АЦ, ориентированного вдоль  $C_4$ .

Приведенные примеры демонстрируют многообразие и распространенность сложных структурных АЦ, образующихся при гетеровалентном замещении в ионных кристаллах. Характерные АЦ возникают при внедрении в кубический кристалл различного рода анизотропных структур — молекул, радикалов или ионных комплексов, сохраняющих свою внутреннюю связь и индивидуальность и закрепленных в кристаллической решетке вполне определенным образом. Примером таких центров являются молекулярные ионы кислорода  $\text{O}_2^-$  в щелочно-галогенидных кристаллах, где линейные ионы  $\text{O}_2^-$  ориентированы вдоль осей  $\langle 110 \rangle$ <sup>6a</sup>.

Выше рассматривались примеры сложных «структурных» АЦ, состоящих из нескольких «точечных» дефектов и представляющих собой некие «квазимолекулы» и молекулы в решетке. Однако анизотропия центров может быть связана не только со сложностью структуры, но и с «анизотропией положения» центра. В этом случае простой «точечный» центр находится в таком месте решетки, которое характеризуется пониженной некубической симметрией с выделенным направлением, в результате чего поле «ориентирует» центр. Такая ситуация может иметь место, например, для междоузельных атомов (дефектов по Френкелю, сверхстехиометрических или примесных атомов). То же положение возможно и для примесных атомов или вакансий, находящихся в узле собственно кристаллической решетки, характеризуемом некубической местной симметрией (пример такой кубической решетки дает закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , где ионы  $\text{Cu}$  располагаются в узлах с тригональной точечной симметрией  $D_{3d}$ ). Во всех этих случаях простой «изотропный» центр, помещенный в анизотропное кристаллическое поле, «ориентируется» им в направлении, определенном симметрией поля.

Анизотропия кристаллического поля, в котором находится центр, может иметь место не только в рассмотренных случаях правильной решетки, но и существовать за счет каких-либо дефектов, создающих асимметрию в окружении центра, которое в отсутствие дефектов имеет кубическую симметрию. При этом взаимодействие примесных ионов с окружением может быть недостаточно сильным, чтобы можно было говорить о центрах, как образованиях молекулярного типа, подобных рассмотренным выше. Пример такого ориентирующего влияния дефектов дает система  $\text{CaF}_2\text{—TR}^{3+}$ ,

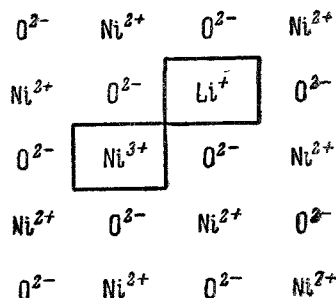


Рис. 4. Схема локальной компенсации заряда в окиси никеля<sup>3</sup>.

где асимметрия поля около редкоземельного иона  $\text{TR}^{3+}$ , ориентирующая этот ион вдоль  $C_3$ , может создаваться ионом  $\text{O}^{2-}$ , замещающим для компенсации избыточного положительного заряда один из восьми ионов  $\text{F}^-$  в ближайшей координационной сфере<sup>7</sup> (рис. 5).

Может показаться, что этот случай вполне аналогичен упоминавшемуся выше случаю активации щелочных фторидов шестивалентными ионами урана, где центры рассматривались как молекулярные образования. Однако там взаимодействие ионов с окружением значительно более сильно и спектры имеют отчетливо выраженный электронно-колебательный характер, типичный для молекулярных спектров. Редкоземельные ионы, внедренные в кристаллическую решетку, взаимодействуют с ней значительно слабее, что дает основания рассматривать их как центры, ориентация которых определяется симметрией поля, создаваемого окружающими ионами. Впрочем, последовательная классификация здесь затруднительна.

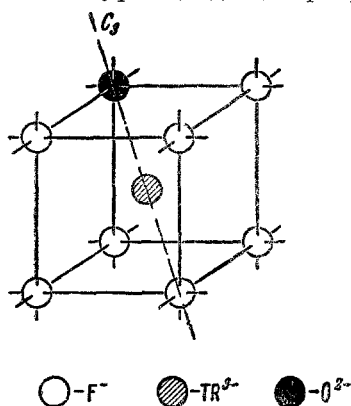


Рис. 5. Редкоземельный ион в решетке флюорита<sup>7</sup>.

Своеобразная «автоориентация» «точечного» дефекта, находящегося в кубическом окружении, может происходить также за счет особого эффекта взаимодействия электронных состояний центров с движением ионов окружающей решетки, рассмотренного Яном и Теллером<sup>8</sup>. Ими была сформулирована в применении к многоатомным молекулам теорема, которая, как было показано в дальнейшем в ряде работ<sup>9-13</sup>, имеет важное значение для локальных нарушений в кристаллах. Смысл теоремы Яна — Теллера для точечных центров в кубических кристаллах заключается в том, что при наличии орбитального вырождения электронных уровней центра состояние, при котором соседние ионы решетки образуют высокосимметричное кубическое окружение центра, оказывается нестабильным. Окружающие центр ионы смещаются к новым равновесным положениям таким образом, что образуют менее симметричную геометрическую конфигурацию вокруг центра, в результате чего вырождение уровней центра, по крайней мере частично, снимается. Такой «самосогласованный» локальный комплекс, состоящий из точечного центра, окруженного деформированной координационной сферой, обладает некоторым выделенным направлением и образует АЦ. Теоретически наиболее подробно рассмотрен случай октаэдрического окружения, который имеет место, например, у иона  $\text{Ti}^{3+}$ , замещающего катион в решетке щелочно-галогидных кристаллов, или у  $F$ -центров в этих кристаллах<sup>11,8</sup>. В зависимости от конкретных физических условий искажение октаэдра (6 ионов галоида) может иметь тетрагональный или тригональный характер, обуславливая ориентацию оси АЦ соответственно вдоль  $C_4$  или  $C_3$ . Для трижды вырожденного возбужденного  $^3P_1$ -состояния  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\text{KCl}$  ян-теллеровское возмущение октаэдра является<sup>11</sup> тетрагональным (равновесная симметрия октаэдра из  $6\text{Cl}^-$ ;  $D_{4h}$ ), при котором ось анизотропного комплекса направлена по  $C_4$ , а уровень расщеплен на два — однократно и двукратно — вырожденных подуровня.

Чрезвычайно интересный тип АЦ был обнаружен недавно в щелочно-галогидных кристаллах, подвергнутых рентгенизации при низких температурах<sup>14</sup>. При удалении электрона из оболочки иона галоида образующийся дефицит электрона (дырка) распределяется между двумя соседними ионами галоида, между которыми при этом возникает своеобразная

молекулярная связь, приводящая к сближению ионов. Этот центр, который можно рассматривать как отрицательный молекулярный ион  $\text{Hal}_2^-$  в решетке щелочно-галогидных кристаллов, ориентирован в ней вдоль осей  $C_2$  (рис. 6). Таким образом, этот АЦ в отличие от всех других не обусловлен каким-либо атомарным дефектом решетки, а является особой формой автолокализации дырки, происходящей главным образом из-за образования молекулярной связи между галогидными ионами. Центр этот устойчив только при низкой температуре.

В гомеополярных кубических кристаллах образование АЦ может быть обусловлено существованием в решетке анизотропных направленных ковалентных связей. В этом отношении характерен пример так называемых А-центров в облученном кремнии, в котором образованы вакансии<sup>15</sup>. А-центр (рис. 7) представляет собой атом кислорода на месте вакансии атома Si, где имеются четыре разорванные связи от тетраэдра, окружающие вакансию атомов Si. Атом кислорода принимает на себя две из этих связей, образуя анизотропную квазимолекулу  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . В зависимости от выбора пары Si, с которой ковалентно связывается О, возможно 6 групп таких АЦ, отличающихся ориентацией в решетке. Интересно отметить, что остающиеся нескомпенсированными кислородом разорванные связи

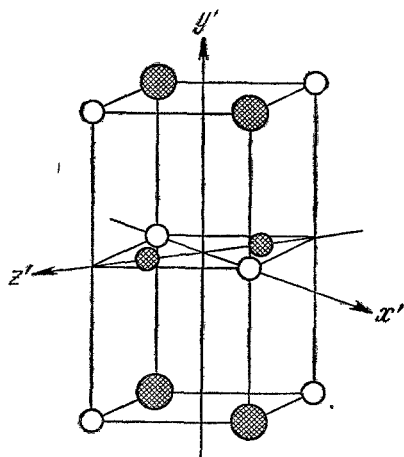


Рис. 6. Ориентация молекулярного иона  $\text{Hal}_2^-$  в кристалле<sup>14</sup>. Белые кружки—щелочной металл, заштрихованные кружки—галоген.

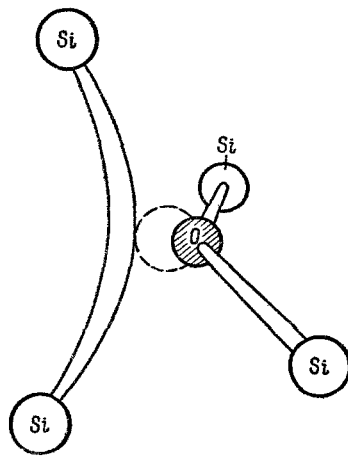


Рис. 7. Модель А-центра в кристалле кремния<sup>15</sup>. Пунктирный кружок—вакансия Si.

от двух Si образуют друг с другом анизотропный мостик  $\text{Si}-\text{Si}$ , который сам может служить центром захвата электрона. Наличие направленных ковалентных связей может обусловить существование большого числа различных АЦ в гомеополярных кристаллах полупроводников с примесями или дефектами.

Как видно из вышеизложенного, в кубических кристаллах существует много отличающихся по природе АЦ. Этот перечень различных типов центров можно было бы продолжить, однако уже из приведенных примеров видны большое разнообразие и большая распространенность этого вида дефектов в кристаллах. При этом существенно, что АЦ распространены в таких важных для физики твердого тела кубических кристаллах, как ионные щелочно-галогидные кристаллы и гомеополярные кристаллы полупроводников с алмазной или сфалеритовой решеткой.

АЦ нельзя считать совершенно стабильными образованиями, неподвижно закрепленными в решетке. Как и другие типы дефектов, они могут

мигрировать по решетке, участвуя в диффузии, а также — что имеет наибольший интерес — скачкообразно менять свою ориентацию в решетке, располагаясь вдоль нескольких различных эквивалентных направлений — осей симметрии кристалла. В этом смысле статистически равновероятное распределение АЦ в решетке по  $12/n$  направлениям осей  $C_n$  имеет динамический характер. Эффективность переориентации целиком зависит от конкретных свойств центра и величины требующейся для этого энергии активации. В частности, некоторые типы сложных центров, переориентация которых связана с маловероятными процессами, например обменом местами тяжелых ионов, образующих центр и его окружение, можно считать вполне устойчиво фиксированными в решетке. В то же время такие АЦ, где переориентация связана, например, лишь с изменением равновесных положений в конфигурации окружающих центр ионов (ян-теллеровские АЦ), с изменением положения электрона, компенсирующего избыточный заряд, или с перестройкой связи (А-центры в Si), могут достаточно часто менять направление своей оси. Необходимость некоторой энергии активации  $U$  для преодоления потенциального барьера между двумя энергетически эквивалентными состояниями приводит к сильной зависимости вероятности перескока  $\omega$  от температуры ( $\omega \sim e^{-U/kT}$ ). Следует отметить также, что переориентация АЦ может происходить не только непосредственно, но и через диссоциацию сложных центров и последующую рекомбинацию с образованием центра другого направления. Влияние процессов реориентации АЦ на оптические явления, связанные с АЦ, определяется, очевидно, соотношением между временем релаксации для переориентировки и временем, существенным для соответствующего оптического явления. Во многих случаях эффекты, связанные с переориентировкой центров, не сказываются, однако в других случаях они могут быть весьма значительными. Позже будет затронут также вопрос о возможности осуществления направленной реориентации центров при определенных внешних воздействиях с целью создания преимущественной их ориентации вдоль какой-нибудь одной или нескольких осей.

Несмотря на разнообразие типов АЦ, все они имеют одно общее свойство, существенное для рассматриваемых специфических оптических явлений, связанных с АЦ. Этим свойством является существование одного преимущественного направления в структуре сложных центров либо в кристаллическом поле, в котором находится точечный центр. Наличие такой выделенной оси у центров характерно для относительно «простых» АЦ, и в этом случае ось центра обязательно совпадает с одной из осей симметрии кристалла —  $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ . Нужно отметить, что, вообще говоря, возможны и более сложные центры (например, агрегатные центры), которые имеют неправильную структуру, не позволяющую выделить какое-то одно направление, являющееся осью симметрии порядка не ниже двух. Однако, поскольку о свойствах таких центров известно очень мало, мы не будем принимать их во внимание, имея в виду возможность обобщения на этот случай результатов для «простых» АЦ.

Впредь мы будем считать, что АЦ представляют собой достаточно простые образования, имеющие одну преимущественную ось, ориентированную в кристалле вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$  и являющуюся соответственно осью симметрии центра 4-го, 2-го или 3-го порядка. Направление оси АЦ является, очевидно, его важнейшей характеристикой, непосредственно связанной с самой природой центра. Следует отметить вместе с тем, что иногда при построении модели АЦ возникает неоднозначность, даже если их ориентация известна. При окончательном выборе модели центра в этом случае требуется привлечь дополнительные соображения (это хорошо видно из рис. 2, где одно и то же направле-



ние  $C_2$  является осью ориентации различных по природе центров окраски— $R_1$ ,  $R_2$ ,  $M$ ).

АЦ являются не только очень распространенным типом дефектов в кубических кристаллах, но и важным типом дефектов, участвующих во многих явлениях в кристаллах. В частности, сложные структурные центры, обладающие анизотропией, являются обычно первой ступенью различных процессов, связанных с агрегацией атомных частиц в кристаллах в более крупные образования. Сюда относятся, например, химические реакции в твердых телах и выделение новой фазы в кристаллической решетке<sup>3</sup>; различные явления коагуляции атомов и образования коллоидных частиц в кристаллах; фотохимическое разложение кристаллов и явления, протекающие на различных стадиях фотографического процесса<sup>16</sup>, и многие другие. Сложные центры, включающие вакансии, оказывают существенное влияние на ионную проводимость кристаллов<sup>4</sup>. Характерные явления, обусловленные наличием АЦ, наблюдаются при изучении диэлектрических свойств ионных кристаллов<sup>17</sup>. Эти явления связаны с такими АЦ, которые состоят из «заряженных» точечных дефектов и не имеют центра инверсии, благодаря чему обладают постоянным дипольным моментом (например, нейтральная пара противоположно заряженных вакансий в щелочно-галогидных кристаллах). Изменение направления дипольного момента во внешнем электромагнитном поле, происходящее при реориентации центра за счет перескока, например, заряженной вакансии в соседний узел, характерным образом влияет на свойства диэлектрических потерь в кристаллах<sup>17</sup>. Наконец, следует отметить участие локальных уровней АЦ в полупроводниковых процессах, где АЦ могут служить донорными и акцепторными центрами и центрами прилипания и рекомбинации, и в люминесцентных явлениях в кристаллофосфорах, где АЦ могут служить центрами свечения и захвата. Роль АЦ как источников локальных уровней не обладает в этих процессах особой спецификой по сравнению с ролью других дефектов, однако важно отметить здесь распространенность АЦ среди локальных центров, ответственных за полупроводниковые и люминесцентные свойства кристаллов. В этом отношении показательна эволюция представлений о центрах свечения активированных щелочно-галогидных кристаллов, которая привела к выводу о важной роли в люминесценции, наряду с простейшими единичными ионами активатора, более сложных центров, возникающих при взаимодействии ионов активатора между собой и с дефектами решетки<sup>18</sup>.

б) Оптические свойства анизотропных центров. Существование АЦ в кубических кристаллах нередко определяет их оптические свойства. Переходы между уровнями АЦ создают дополнительные полосы поглощения, в частности, в области прозрачности кристаллов, приводят к появлению люминесценции, а также вносят определенный вклад в дисперсию показателя преломления кристаллов. Специфика оптических свойств кубических кристаллов, содержащих АЦ, обусловлена в первую очередь особенностями оптических свойств отдельных АЦ. Как уже отмечалось, наиболее характерным свойством АЦ является то, что элементарное излучение (поглощение), возникающее при оптических переходах между уровнями отдельных центров, обладает резко выраженной анизотропией пространственного распределения. Наличие такой оптической микроанизотропии отдельных АЦ является следствием самых общих свойств матричных элементов перехода, описывающих в квантовой теории излучения вероятности оптических переходов между уровнями. Поскольку эти свойства существенно определяют главные особенности рассматриваемых явлений, следует напомнить основные относящиеся сюда положения (см. также<sup>19</sup>).

Матричный элемент дипольного момента для перехода между энергетическими состояниями  $a$  и  $b$  имеет вид

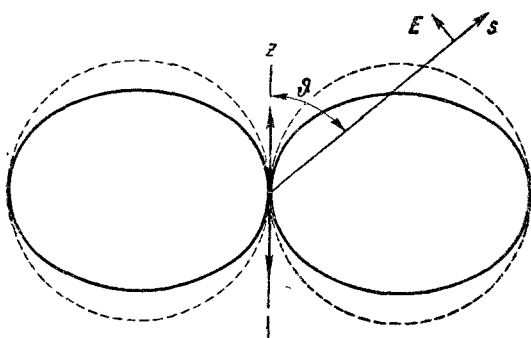
$$P^{ab} = \int \Psi_a \mathbf{P} \Psi_b d\tau = -e \int \Psi_a \mathbf{r} \Psi_b d\tau, \quad (1, 1)$$

где  $\mathbf{P} = e\mathbf{r}$  — дипольный момент,  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  — волновые функции состояний, между которыми происходит переход.

Составляющие матричного элемента могут быть записаны как

$$P_x = -e \int \Psi_a x \Psi_b d\tau, \quad P_y = -e \int \Psi_a y \Psi_b d\tau, \quad P_z = -e \int \Psi_a z \Psi_b d\tau.$$

Излучение, связанное с каждой из этих составляющих матричного дипольного момента, линейно поляризовано и обладает анизотропией пространственного распределения. Пространственное распределение излучения (поглощения), отвечающее отдельным составляющим матричного элемента дипольного момента, например  $P_z$ , соответствует излучению линейного гармонического осциллятора, направленного вдоль оси  $z$



(рис. 8). Свет, излучаемый осциллятором, полностью поляризован в меридиональной плоскости, пространственное распределение имеет осевую симметрию и для направления, составляющего угол  $\theta$  с осью  $z$  осциллятора, плотность потока электромагнитной энергии

$$I(\theta) = \frac{\omega^4 P^2}{4\pi r_0^2 c^3} \sin^2 \theta, \quad (1, 2)$$

Рис. 8. Поле излучения электрического линейного диполя.

Пунктир — амплитуда, сплошная линия — интенсивность.

где  $\omega$  — частота света,  $P$  — амплитуда колеблющегося дипольного момента,  $r_0$  — расстояние до диполя,  $c$  — скорость света.

Излучение максимально в направлении, перпендикулярном к оси диполя, и отсутствует при наблюдении вдоль оси колебаний. Этот осциллятор, известный под названием диполя Герца, является наиболее простой и важной классической моделью квантового излучателя, соответствующего отдельной составляющей матричного элемента дипольного момента ( $\pi_e$ -осциллятор).

Для систем с выделенным направлением, какими являются и АЦ, важное значение имеет также матричный элемент типа

$$P_{x \pm iy} = -e \int \Psi_a (x \pm iy) \Psi_b d\tau. \quad (1, 3)$$

По пространственному распределению излучения этот элемент соответствует классической модели, состоящей из двух взаимно-перпендикулярных когерентных диполей Герца в плоскости  $xy$ , совершающих колебания с разностью фаз  $\pm \pi/2$  (электрический ротатор, рис. 9). Пространственное распределение для излучения имеет вид:

$$I_{\parallel}(\theta) = \frac{\omega^4 P^2}{4\pi r_0^2 c^3} \cos^2 \theta, \quad I_{\perp}(\theta) = \frac{\omega^4 P^2}{4\pi r_0^2 c^3}, \quad (1, 4)$$

где  $I_{\parallel}(\theta)$  и  $I_{\perp}(\theta)$  — составляющие потока энергии с колебаниями электрического вектора  $\mathbf{E}$  соответственно в меридиональной плоскости и перпендикулярно к ней. Излучение максимально в направлении оси ротатора,

когда оно поляризовано по кругу, и минимально при направлении в плоскости ротатора, когда излучение линейно поляризовано в этой плоскости. В общем случае излучение поляризовано эллиптически. Плоский электрический ротатор моделирует свойства электромагнитного поля важного квантового излучателя, соответствующего матричному элементу (1,3)— так называемого  $\sigma_e$ -осциллятора.

Наряду с электрическими дипольными переходами могут осуществляться переходы высшей мультипольности, среди которых наибольшее значение имеют магнитные дипольные переходы. Матричный элемент магнитного дипольного перехода

$$M^{ab} = \int \Psi_a \mathbf{M} \Psi_b d\tau, \quad (1, 5)$$

где  $\mathbf{M}$  — оператор магнитного момента. Имеется полная аналогия в пространственном распределении излучения для составляющих матричных элементов магнитных дипольных переходов  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  и соответствующих составляющих  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  электрических дипольных переходов, а также элементов типа  $M_{x \pm iy}$  и  $P_{x \pm iy}$ . Как и в случае электрических переходов, пространственное распределение для магнитных квантовых излучателей может быть моделировано классическими магнитными линейными ( $\pi_m$ ) и плоскими ( $\sigma_m$ ) осцилляторами, пространственное распределение излучения которых совершенно аналогично распределению соответственно  $\pi_e$ - и  $\sigma_e$ -осцилляторов при обмене местами векторов  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  электромагнитного поля.

Анизотропия оптических свойств квантовых излучателей, соответствующих составляющим матричных элементов дипольных переходов, имеет большое значение, поскольку при элементарном переходе между двумя невырожденными состояниями составляющие матричных элементов в общем случае не равны между собой, а это приводит к тому, что элементарное излучение всегда анизотропно и поляризовано. Типичный пример дают свободные атомы, у которых правила отбора для магнитного квантового числа  $M$  разрешают для  $\Delta M = 0$  только  $\pi$ -переходы ( $P_z \neq 0$  или  $M_z = 0$ ), а для  $\Delta M = \pm 1$  только  $\sigma$ -переходы ( $P_{x \pm iy} \neq 0$  или  $M_{x \pm iy} \neq 0$ ).

Анизотропия излучения при переходе между двумя уровнями может не иметь места или не быть полной, если уровни вырождены и переход является наложением, например,  $\pi$ - и  $\sigma$ -переходов. Поэтому низкая кратность вырождения уровней системы является важным условием существования у нее анизотропии оптических свойств при переходах между уровнями. Это условие обычно выполняется для АЦ, где благодаря пониженной симметрии кратность вырождения уровней невелика. Следовательно, общей причиной оптической анизотропии АЦ можно считать, с одной стороны, анизотропные свойства элементарных квантовых переходов, а с другой, — малую кратность вырождения уровней, связанную с низкой симметрией центров.

Этот вывод может быть проиллюстрирован примером частного случая АЦ, для которого возможно строгое теоретическое рассмотрение. Этот АЦ представляет собой сохранивший свою индивидуальность примесный

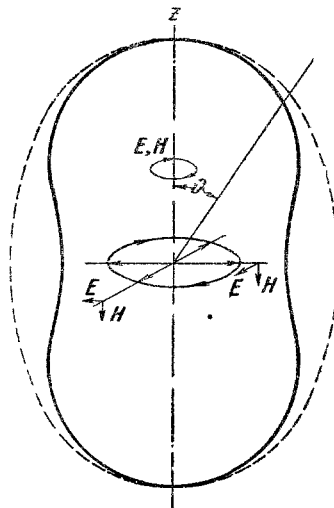


Рис. 9. Поле излучения электрического ротатора.

атом в кристаллическом поле, обладающем выделенной осью симметрии  $C_n$  ( $n=2, 3, 4$ ). Как известно (см., например, <sup>20</sup>), в кристаллическом поле  $(2J+1)$ -кратно вырожденные уровни свободного атома испытывают расщепление, характер которого определяется симметрией поля. Состояния расщепленных уровней могут быть охарактеризованы так называемым кристаллическим квантовым числом  $\mu$ , являющимся в известном смысле аналогом магнитного квантового числа  $M$ , определяющим «квазиоммент» относительно оси. Эти состояния могут быть невырожденными —  $A_{|\mu|}$  или двукратно вырожденными —  $E'_\mu$ . Для расщепленных уровней атома с четным числом электронов ( $J$  — целое) возможны невырожденные состояния  $A_0, A_1, A_2$  и дважды вырожденные состояния  $E'_1$ , для атома с нечетным числом электронов ( $J$  — полуцелое) — дважды вырожденные состояния  $E'_{1/2}$  и  $E'_{3/2}$ . При наличии поворотной оси симметрии  $C_n$  конечного порядка  $n$  точными правилами отбора являются правила для квантового числа  $\mu$ , которые для электрического и магнитного дипольного переходов разрешают переходы с  $|\Delta\mu| \leq 1$ . При этом, если совместить ось  $z$  декартовой системы с направлением  $C_n$ , то для составляющих матричных элементов справедливы правила отбора, вытекающие из симметрии соответствующих  $\Psi$ -функций:

$$\left. \begin{aligned} P_z &\neq 0 && \text{при } \Delta\mu = 0, \\ P_x \pm iy &\neq 0 && \text{при } \Delta\mu = \pm 1, \\ M_z &\neq 0 && \text{при } \Delta\mu = 0, \\ M_x \pm iy &\neq 0 && \text{при } \Delta\mu = \pm 1. \end{aligned} \right\} \quad (1,6)$$

Таким образом, отдельные оптические переходы между уровнями с определенными  $\mu$  будут в зависимости от значения  $\Delta\mu$  соответствовать  $\pi_e$ -,  $\sigma_e$ -,  $\pi_m$ - или  $\sigma_m$ -осцилляторам, ориентированным вдоль оси симметрии центров \*).

Для сложных «многоатомных» АЦ рассмотрение вопроса о поляризации переходов также сводится к исследованию свойств симметрии волновых функций центров, входящих в выражение для матричного элемента перехода (1,4). Для некоторых из таких АЦ — в основном центров окраски щелочно-галогидных кристаллов — имеются конкретные теоретические расчеты. Так, Винецким и Дейгеном <sup>21</sup> в работе по квантовомеханическому исследованию в макроскопическом приближении  $F_2(R_2)$ - и  $F_2^+(R_1)$ -центров (см. рис. 2), являющихся в этом приближении аналогами молекулы и молекулярного иона водорода, показано, что оптические переходы в два первых возбужденных состояния центров поляризованы. Поляризация имеет осевую симметрию относительно оси центров, совпадающей с  $C_2$  решетки, и поглощение поляризованного света возрастает для двух переходов пропорционально соответственно  $\cos^2\theta$  и  $\sin^2\theta$ , где  $\theta$  — угол между электрическим вектором  $E$  света и осью центров. Эти зависимости эквивалентны ((1,3), (1,4)) поглощению света полностью анизотропным плоским ( $\sigma_e$ ) и линейным ( $\pi_e$ ) осциллятором, ориентированным вдоль оси центров. В работе Гурари и Люка <sup>22</sup> рассматриваются в приближении решетки точечных ионов уровни  $M$ -центра, моделируемого по Зейтцу тройкой вакансий — двух отрицательных и одной положительной — с захваченным ею электроном (рис. 2). Расчет основного и двух нижайших возбужденных состояний  $M$ -центра, обладающего симметрией  $C_{2v}$ , показал, что переходу в нижнее возбужденное состояние отвечает дипольный момент,

\*) Как исключение, можно указать случай перехода между дважды вырожденными состояниями  $E'_{1/2} \rightarrow E'_{1/2}$ , где анизотропия исчезает за счет наложения  $\pi$ - и  $\sigma$ -переходов.

расположенный вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , соединяющего две отрицательные вакансии<sup>23</sup>, а переходу в верхнее возбужденное состояние — момент, ориентированный вдоль  $\langle 100 \rangle$ , нормально к плоскости, в которой лежит центр. В работе<sup>24</sup>, где  $M$ -центры рассматривались в макроскопическом приближении, получен иной результат — переходы в два нижних возбужденных состояния соответствуют частично анизотропным осцилляторам с зависимостью степени анизотропии от конкретных параметров центров.

Таким образом, хотя строгое теоретическое рассмотрение свойств оптических переходов в общем виде для АЦ отсутствует (оно может быть проведено на основе теории групп), приведенные выше соображения, результаты теоретического расчета для некоторых частных случаев АЦ, а также многочисленные экспериментальные результаты, которые будут приведены ниже, с определенностью указывают на то, что отдельные АЦ анизотропны и в оптическом отношении.

Для описания этой анизотропии очень удобно использовать оправдавшую себя во многих случаях классическую модель и в отношении оптических свойств упрощать АЦ дипольному анизотропному осциллятору — электрическому или магнитному — различной «формы» (линейный, плоский), жестко ориентированному вдоль оси центра.

Природа (мультипольность) такого осциллятора — очень важная характеристика АЦ, поскольку она позволяет судить о квантовых свойствах уровней центра, с которыми связан переход, и дает сведения, существенные при построении интерпретированной энергетической схемы центра.

в) Скрытая оптическая анизотропия кубических кристаллов с анизотропными центрами и общие принципы ее исследования. Благодаря существованию нескольких эквивалентных групп центров, ориентированных в кубическом кристалле вдоль нескольких осей  $C_n$  одного порядка (число таких групп  $12/n$ , если же АЦ не обладают инверсионной симметрией, то число групп  $24/n$ ), и статистически равновероятному распределению центров по этим группам оптическая микроанизотропия центров оказывается полностью усредненной в макроскопических оптических свойствах кристалла. (Факт такого усреднения может быть непосредственно проверен суммированием интенсивности электромагнитного поля излучения, по формулам (1,3) и (1,4), трех взаимно-перпендикулярных  $\pi$ - или  $\sigma$ -осцилляторов, соответствующих АЦ, направленным вдоль  $3C_4$ , или четырех осцилляторов, направленных вдоль  $4C_3$ , или шести осцилляторов, ориентированных вдоль  $6C_2$ .) Это статистическое усреднение делает, как указывалось во введении, оптическую анизотропию кубических кристаллов с анизотропными центрами скрытой, в частности, кристалл не обладает дихроизмом поглощения. Спектральные области, в которых имеет место скрытая анизотропия оптического поглощения (излучения) кубических кристаллов, очевидно, ограничивается областью спектров поглощения и излучения АЦ. Область скрытой оптической анизотропии расширяется, если учесть вклад АЦ в дисперсию, так как благодаря анизотропии высокочастотной поляризуемости отдельных центров скрытой анизотропией обладает и показатель преломления<sup>\*)</sup>.

\*) Следует заметить, что вывод об оптической изотропии кубических кристаллов справедлив лишь в приближении, пренебрегающем пространственной дисперсией, т. е. зависимостью комплексного показателя преломления не только от частоты  $\omega$  света, но и от его длины волны  $\lambda$ . Учет пространственной дисперсии теоретически приводит к возможности оптической анизотропии кубических кристаллов и его характерным признакам — двойному лучепреломлению<sup>25,26</sup> и анизотропному поглощению

Для выявления скрытой анизотропии кубических кристаллов необходимо исследовать их оптические свойства под некоторым направленным внешним воздействием. Если характер этого воздействия таков, что вызываемый им эффект однозначно связан с относительной ориентацией направления воздействия и осей симметрии центра, то в общем случае этот эффект будет различным для различных групп центров. Доля участия отдельных групп центров и величина эффекта в каждой из групп будут, очевидно, изменяться при изменении относительного расположения направления воздействия, направления наблюдения и осей симметрии кристалла. Наблюдаемая при некоторых фиксированных условиях опыта картина явления представляет собой суперпозицию картин, создаваемых отдельными группами центров. Варьируя эти условия и анализируя изменения наблюдаемой картины, можно составить суждение как о расположении центров внутри кристалла, так и об их свойствах. На этом принципе основаны все существующие методы обнаружения и исследования скрытой оптической анизотропии кубических кристаллов с АЦ.

В качестве направленного воздействия может использоваться прежде всего воздействие света, анизотропное, даже если дело идет о неполяризованном свете, в силу существования выделенного направления — светового луча. Поглощенный кристаллом свет может вызывать, с одной стороны, фотохимическое разрушение и превращение центров и, с другой стороны, их люминесценцию. Наблюдение обоих явлений может быть использовано для выявления скрытой анизотропии. Анизотропное внешнее воздействие может быть осуществлено также посредством создания в кристалле упругих деформаций одноосного растяжения или сжатия, приводящих к смещению и расщеплению линий в спектрах поглощения и излучения. Наблюдение оптических явлений, возникающих при наложении на кристаллы однородных магнитных или электрических полей, также может служить средством выявления скрытой оптической анизотропии. В следующих параграфах все эти методы будут рассмотрены более подробно.

Выявление скрытой оптической анизотропии дает, как мы увидим, весьма ценную информацию о свойствах симметрии центров и о природе элементарных осцилляторов центров. Данные о симметрии центров и их ориентации в кубической кристаллической решетке нередко образуют очень жесткий критерий правильности той или иной модели центра и указывают пути к ее построению. Знание природы элементарных осцилляторов необходимо для построения интерпретированной схемы энергетических уровней центра. Помимо этой прямой информации о свойствах центров, исследование скрытой анизотропии дает в ряде случаев сведения о сложных взаимодействиях различных центров в кристаллах.

## § 2. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ АНИЗОТРОПНЫЕ ЦЕНТРЫ

С существованием АЦ, способных разрушаться или превращаться под действием света, связано явление возникновения оптической анизотропии кубических кристаллов при освещении их фотохимически активным поляризованным светом. Появление дихроизма при фотохимическом разрушении центров окраски в рентгенизованных кристаллах NaCl

(квадрупольные переходы <sup>27</sup>). Эти эффекты «явной» оптической анизотропии теоретически должны быть особенно сильны для области экситонного поглощения <sup>28</sup>, где они наблюдались экспериментально <sup>29</sup>. Весь этот круг вопросов выходит, однако, за рамки настоящего обзора, имеющего дело с «обычной» кристаллооптикой, пренебрегающей эффектами пространственной дисперсии.

и КСІ было обнаружено впервые Никитиным<sup>29а</sup> в 1943 г. Однако Никитин не обратил, по-видимому, внимания на то, что величина возникающего дихроизма зависит от взаимного расположения плоскости поляризации действующего света и осей симметрии кристалла. Простое рассмотрение показывает, что такая зависимость должна существовать, поскольку относительная доля участия отдельных групп центров в поглощении света, приводящем к фотохимическим процессам, а следовательно, и величина наблюдаемого эффекта, определяются относительной ориентацией действующего светового вектора и оси анизотропного центра, а следовательно, и осей решетки. Анизотропия фотохимических превращений в кубических кристаллах с АЦ может быть выражена весьма резко, поскольку при ориентации центров по сравнительно небольшому числу кристаллографических направлений можно выбрать такое направление действующего вектора активного света, чтобы поглощали свет и претерпевали изменения преимущественно центры, имеющие вполне определенную ориентацию. Изучение анизотропных фотохимических превращений центров при определенных состояниях поляризации активного света позволяет судить об ориентации поглощающих диполей, а следовательно, и АЦ в решетке, а также о типе диполей.

Впервые на зависимость возникающего дихроизма от ориентации кристалла и на возможность использования этого явления для исследования анизотропных свойств центров обратили внимание Уэта<sup>30</sup> и, несколько позднее и независимо от него, Феофилов<sup>31</sup>.

Созданная фотохимически-активным поляризованным светом неравномерность распределения АЦ по осям кристалла может быть исследована различными оптическими способами. Наиболее непосредственный из них — это изучение дихроизма поглощения в полосах АЦ, возникающего из-за нарушения равномерности распределения АЦ по осям<sup>30</sup>. Изучение такого анизотропного обесцвечивания полос возможно при достаточно больших концентрациях центров, обеспечивающих измеримые значения коэффициентов поглощения. Неравномерность распределения может быть изучена также по тем изменениям, которые она вносит в характеристики поляризованной люминесценции кристаллов<sup>31</sup>. Очень чувствительным методом обнаружения неравномерного распределения центров служит изучение вспышки рекомбинационной люминесценции возбужденного фосфора при стимуляции ее поляризованным светом из области полос АЦ, служащих центрами захвата электронов или дырок<sup>32</sup>. В этом случае интенсивность вспышки при подсветке поляризованным светом пропорциональна соответствующему поляризованному коэффициенту поглощения в полосах АЦ, который может быть слишком мал, чтобы быть измеренным прямо. Наконец, в случае, когда АЦ являются центрами свечения, неравномерность распределения их по осям может привести к появлению поляризованной фосфоресценции кристаллов<sup>33</sup>.

Разрушение АЦ светом имеет обычно «фототермический» характер, когда центр, переводимый при поглощении света в возбужденное состояние, диссоциирует за счет тепловой активации. При этом разрушение центра может быть связано как с электронными, так и с ионными, либо с теми и другими процессами. В первом случае происходит, например, фототермическая ионизация центра, который, лишившись оптического электрона, перестает быть активным оптически. Во втором случае возбуждение центра может способствовать его диссоциации за счет диффузии составляющих АЦ дефектов. При этом хотя поляризованный свет разрушает преимущественно АЦ определенной ориентации, действуя на центры другой ориентации значительно слабее, разрушенные АЦ обычно могут вновь восстановиться (рекомбинировать) в любой возможной ориентации.

Таким образом, происходящий процесс разрушения АЦ определенных ориентировок поляризованным светом, сопровождаемый обычно обогащением других ориентировок, имеет сложный динамический характер и зависит от концентрации и свойств АЦ, времени и таких внешних факторов, как интенсивность активного поляризованного света и, особенно, температура. Следует отметить, что под действием света может происходить не только разрушение АЦ, но и просто их переориентация за счет понижения в возбужденном состоянии энергии активации для перескока. Этот процесс, при котором, в отличие от разрушения, общее количество АЦ остается постоянным, также приводит к неравномерному распределению АЦ по осям, причем здесь, как и при разрушении центров, существование обратных процессов восстановления центров разрушаемой светом

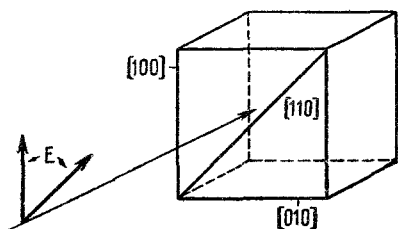


Рис. 10. Схема ориентации осей кристалла и электрического вектора света  $E$  в опытах по анизотропному обесцвечиванию кристаллов.

ориентации не позволяет добиться полной ориентации АЦ в решетке по одному направлению. Сложность микропроцессов, протекающих под действием активного света, затрудняет создание количественной теории явления, однако, как показывает расчет, во многих случаях вполне достаточны качественные исследования свойств анизотропных превращений АЦ под действием поляризованного света для получения уверенной информации об их ориентации в решетке и типе поглощающих диполей.

Большинство работ по исследованию анизотропных фотохимических превращений АЦ в кубических кристаллах связано с центрами окраски в щелочных, а также в щелочноземельных галогенидах и выполнено методом изучения наведенного дихроизма полос поглощения АЦ. Общепринятая схема опытов имеет следующий вид (рис. 10). Кристалл, выколотый по граням куба, освещается поляризованным активным светом в полосе АЦ, причем свет падает нормально на грань  $(001)$  кристалла. Состояние поляризации активного света соответствует колебаниям электрического вектора  $E$  вдоль  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ . После освещения активным светом измеряется коэффициент поглощения света (в этой же либо другой полосе АЦ) при том же направлении падения — в первом случае в состояниях поляризации с  $E \parallel \langle 100 \rangle$  и  $E \parallel \langle 010 \rangle$ , во втором — с  $E \parallel \langle 110 \rangle$

Таблица I

| Ось ориентации оптического диполя центра | Обесцвечивание $\langle 100 \rangle$ -светом, поглощение измеряется в поляризации, параллельной |                         | Обесцвечивание $\langle 110 \rangle$ -светом, поглощение измеряется в поляризации, параллельной |                               |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
|                                          | $\langle 100 \rangle$                                                                           | $\langle 010 \rangle$   | $\langle 110 \rangle$                                                                           | $\langle 1\bar{1}0 \rangle$   |
| $\langle 100 \rangle$                    | $K_{100}$ уменьшается                                                                           | $K_{010}$ не изменяется | $\Delta K_{110} = \Delta K_{1\bar{1}0}$                                                         |                               |
| $\langle 110 \rangle$                    | Начальная скорость уменьшения $K_{100}$ вдвое выше скорости уменьшения $K_{010}$                |                         | Начальная скорость уменьшения $K_{110}$ в пять раз выше скорости уменьшения $K_{1\bar{1}0}$     |                               |
| $\langle 111 \rangle$                    | $\Delta K_{100} = \Delta K_{010}$                                                               |                         | $K_{110}$ уменьшается                                                                           | $K_{1\bar{1}0}$ не изменяется |

$K$  — коэффициент поглощения в состоянии поляризации света, соответствующем индексу.  $\Delta K$  — величина изменения коэффициента поглощения.



и  $E \parallel \langle 110 \rangle$  (т. е. в поляризациях — одной, соответствующей обесцвечивающему свету, и второй — нормально к ней). Сравнение коэффициентов поглощения в поляризованном свете между собой и с изотропным коэффициентом поглощения до обесцвечивания позволяет определить ориентировку активных диполей в решетке. В табл. I, взятой из работы Комптона и Клика<sup>34</sup>, приведен такой «определитель» для случая линейных активных диполей, параллельных оси АЦ (реориентация центров не учитывается). Аналогичные таблицы можно без труда составить и для других мультиполей и их комбинаций, описывающих, с одной стороны, переходы в центрах, приводящие к их разрушению, и, с другой стороны, переходы, в области которых производится наблюдение дихроизма.

Наибольшее число экспериментальных работ посвящено изучению электронных центров окраски щелочно-галогидных кристаллов ( $R$ -,  $M$ -,  $N$ -,  $O$ -центров), создающих полосы поглощения в длинноволновой стороне от  $F$ -полосы. Особенно подробному изучению подверглось явление анизотропного превращения  $M$ -центров в  $KCl$ , обнаруженное в работе Уэта<sup>30</sup>. Длительно облучая аддитивно окрашенный кристалл  $KCl$  в области  $M$ -полосы светом, поляризованным вдоль одной из осей 2-го порядка, лежащих в плоскости пластинки, выколотой из кристалла параллельно  $\langle 100 \rangle$ , Уэта наблюдал появление дихроизма (рис. 11), анализ которого показал, что анизотропные центры, ответственные за  $M$ -полосу, ориентированы вдоль осей  $C_2$ .

В последующих работах Ишии, Томики и Уэта<sup>35</sup> было установлено сильное влияние температуры на анизотропное превращение  $M$ -центров при освещении светом из  $M$ -полосы, в частности показано, что при высоких температурах ( $\sim 100^\circ C$ ) анизотропные эффекты полностью исчезают. Это указывает на роль ионных процессов в явлениях реориентации центров. Авторами<sup>35</sup> было установлено также явление термической реориентации  $M$ -центров в основном состоянии с энергией активации процесса  $\sim 1$  эв. В работах Ван-Дорна и Хейвена<sup>37,38</sup> исследовались анизотропные фотохимические превращения  $M$ -центров в  $KCl$  при низкой температуре ( $T = 77^\circ K$ ). Было установлено, что дихроизм  $M$ -полосы не создается при этой температуре поляризованным облучением в  $M$ -полосе.

Очень интересные результаты были получены Шмитом<sup>36</sup> и Ван-Дорном и Хейвенем<sup>37</sup> при исследовании фотохимических превращений в кристаллах  $KCl$ , содержащих  $F$ - и  $M$ -центры, под действием поляризованного света из области  $F$ -полосы. При этом дихроизм возникал не только в области поглощения возникающих  $M$ -центров, но и в области выцветающих  $F$ -полос. Дихроизм в  $F$ - и  $M$ -полосах имел противоположные знаки (рис. 12). Наибольший интерес представляет факт возникновения дихроизма  $F$ -полосы, связанной, как принято считать, с полностью изотропными центрами.

В ряде работ<sup>37,38</sup> делались попытки объяснить это явление тем, что  $M$ -центры имеют две полосы поглощения, одна из которых является «обычной»  $M$ -полосой, расположенной в длинноволновой стороне от

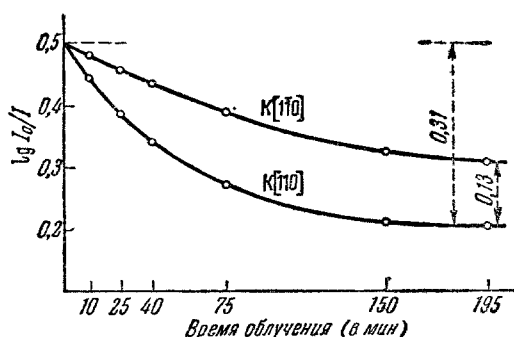


Рис. 11. Зависимость коэффициента поглощения  $K$  в максимуме  $M$ -полосы  $KCl$  от времени облучения кристалла поляризованным  $\parallel \langle 110 \rangle$  светом<sup>30</sup>.

$F$ -полосы, а вторая перекрывается с  $F$ -полосой ( $F(M)$ -полоса). Переходы в эти два возбужденных состояния поляризованы параллельно и перпендикулярно к оси центра, что объясняет противоположный знак наведенного дихроизма  $M$ - и  $F(M)$ -полос. Появление дихроизма при поляризованном облучении в  $F$ -полосе Ван-Дорн<sup>37,38</sup> связывает с реориентацией

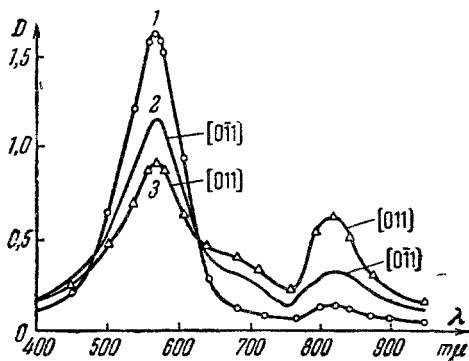


Рис. 12. Дихроизм в области  $F$ - и  $M$ -полос поглощения KCl, вызванный облучением  $(011)$ -поляризованным светом в  $F$ -полосе<sup>41</sup>  
1 — До облучения; 2, 3 — после облучения.

основании сравнения характера дихроизма  $M$ - и  $F(M)$ -полос, наводимого освещением в  $M$ -полосе при 20° С и в  $F$ -полосе при 77° К, авторы<sup>39</sup> предполагают, что механизм появления дихроизма в этих случаях различен. В первом случае происходит ионизация центров определенной ориентации с последующим прилипанием части электронов на центрах разных ориентаций, во втором — реориентация центров в возбужденном состоянии при перескоке вакансий, с сохранением общего числа центров. В следующей работе Кувабара и Мису<sup>40</sup> было показано, что дихроизм полос сложных центров ( $M$ ,  $R$ ,  $N$ ), наведенный  $F$ -облучением, зависит от того участка  $F$ -полосы, в котором ведется облучение, на основании чего авторы сделали вывод о сложном характере  $F$ -полосы, разные участки которой перекрываются с полосами различных сложных центров окраски. К аналогичному выводу пришел на основании подробного исследования фотохимического обесцвечивания центров окраски KCl Окамото<sup>40а</sup>. Он обнаружил несколько дополнительных полос, связываемых им с различными возбужденными состояниями  $M$ -центра, и определил для них характер поглощающих диполей.

Однако интерпретацию явления, как следствия перекрытия спектральных полос различных центров, нельзя считать установленной окончательно. Ряд наблюдений свидетельствует в пользу предположения, что анизотропное воздействие поляризованного света из области одной спектральной полосы на другую полосу связано со взаимодействием центров разного рода и передачей энергии между ними.

Янсоном и Шмитом<sup>41</sup>, установившими взаимосвязь дихроизма в  $F$ - и  $M$ -полосах, было высказано предположение, что дихроизм  $F$ -полосы возникает под действием ориентированных  $M$ -центров, создающих своим дипольным полем во всем кристалле, а также в  $F$ -центрах электрическую поляризацию определенного направления.

В работе Канзаки<sup>42</sup> детально исследовалась зависимость «спектров дихроизма» (спектральной характеристики степени дихроизма) в области  $F$ - и  $M$ -полос KCl и формы этих полос от времени облучения при  $T=77^\circ\text{К}$

$M$ -центров путем миграции ионов при возбуждении в  $F(M)$ -полосе.

В дальнейшем это интересное явление в сложных электронных центрах окраски подробно изучалось в ряде работ. В работе Кувабара и Мису<sup>39</sup> было установлено, что «связанный» дихроизм противоположного знака у  $F$ - и  $M$ -полос в KCl появляется и при освещении поляризованным светом в  $M$ -полосе при комнатной температуре. Авторы определили отношение сил осцилляторов для двух полос  $M$ -центра ( $M$  и  $F(M)$ ), оказавшееся равным  $\frac{f_{F(M)}}{f_M} = 0,82$ , и

из сравнения с теорией нашли, что симметрия центра —  $D_{2h}$ . На

поляризованным  $F$ -светом. Было установлено, что эффект дихроизма существенно зависит от концентрации  $F$ - и  $M$ -центров и что при низкотемпературном  $F$ -облучении не происходит изменения общего числа  $M$ -центров. Анализируя механизм переориентации  $M$ -центров при  $F$ -освещении, автор на основе своих экспериментальных результатов приходит к выводу, что эта переориентация не связана с непосредственным поглощением  $F$ -квантов  $M$ -центром, а вызвана передачей энергии между  $F$ - и  $M$ -центрами. При этом поляризационные эффекты в поглощении  $F$ -центров объясняются анизотропным воздействием на  $F$ -центры со стороны близко расположенных  $M$ -центров, как это предложено в работах Янсона и Шмита<sup>41</sup> и Лэмба и Комптона<sup>55</sup>.

Таким образом, исследования анизотропных превращений  $M$ -центров позволили надежно установить их анизотропный характер и ориентацию в решетке вдоль осей симметрии 2-го порядка, а также линейный характер диполя  $M$ -полосы и ряд других свойств  $M$ -центра. Обнаружено также тесное взаимодействие различных полос, выяснение природы которого требует, однако, дальнейших исследований.

В нескольких работах изучены, хотя и не так подробно, как для  $M$ -центров, анизотропные превращения других электронных центров окраски в ионных кристаллах. В работе Теофилова<sup>31</sup>, применившего для исследования возникающего дихроизма наблюдение поляризованной люминесценции, изучались фотохимические превращения сложных центров окраски в кристаллах  $\text{NaF}$  и  $\text{CaF}_2$ . Результаты этого исследования подтвердили полученные ранее методом азимутальных зависимостей поляризации люминесценции (см. ниже § 3) данные об анизотропии центров и их ориентации соответственно вдоль осей  $C_2$  и  $C_4$ , согласующиеся с моделью  $F_2(R_2)$ -центров. Исследование анизотропных фотохимических превращений сложных центров окраски в этой работе позволило автору сделать однозначный выбор между двумя возможными осцилляторными моделями этих центров, с равным успехом описывающими азимутальные и спектральные зависимости степени поляризации люминесценции.

Штаталовым<sup>43</sup> исследовалась анизотропия центров окраски, возникающих при фотохимическом воздействии на  $F$ -центры в нагретых щелочно-галогенидных кристаллах, и была установлена их ориентация по осям  $C_2$ , что согласуется с предположением автора о том, что изучаемые образования имеют структуру  $F_2$ -центров.

Японскими авторами наблюдался дихроизм  $R$ -полос в  $\text{KCl}$ <sup>35</sup> и  $\text{LiF}$ <sup>44</sup>. В последнем случае дихроизм возникал при освещении кристаллов поляризованным светом с  $\mathbf{E} \parallel \langle 110 \rangle$ . Активный свет с  $\langle 100 \rangle$ -поляризацией не вызывал дихроизма. Отсюда авторы делают вывод об ориентации соответствующих центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$  кристалла. Малость дихроизма указывает на слабую анизотропию поглощающих осцилляторов. Вывод об ориентации  $R$ -центров в  $\text{KCl}$  вдоль  $\langle 111 \rangle$  сделан также в работе Окамото<sup>40а</sup>.

В работе Хелленурме<sup>32</sup> была обнаружена анизотропия сложных  $N$ - и  $O$ -центров окраски  $\text{KCl}$ , имеющих полосы в инфракрасной области спектра и являющихся, как принято считать, достаточно большими агрегатами дефектов. Анизотропия наблюдалась по оптической вспышке свечения  $\text{Ti}^+$ , которым был активирован кристалл  $\text{KCl}$ , при подсветке в  $N$ -,  $O$ -, а также в других полосах, где соответствующие центры выполняли роль электронных центров захвата. При предварительном облучении кристалла светом из области разных полос поглощения, поляризованным по  $\langle 110 \rangle$ , интенсивность оптической вспышки оказывалась зависящей от поляризации высвечивающего света. Этот эффект «дихроизма» вспышки, связанный с неравномерным распределением АЦ после поляризованного облучения, наблюдался в результате облучения в  $F$ -,  $M$ -,  $N$ -,  $O$ -полосах;

при этом дихроизм появлялся не только в полосе фотоактивного облучения, но и во всех остальных полосах, что указывает на взаимодействие между центрами разного типа. Это явление наблюдалось также в работе <sup>40a</sup>, где установлена ориентировка  $M_1$ -центров вдоль  $\langle 110 \rangle$  и  $N_2$ -центров — вдоль  $\langle 111 \rangle$ .

В работах Нишимаки и Кожима <sup>45a</sup> и Люти <sup>45б</sup> исследовались анизотропные фотохимические превращения так называемых  $A$ - и  $B$ -полос, возникающих на краях  $F$ -полосы при освещении  $F$ -светом аддитивно окрашенных КСІ. Авторы <sup>45a, 45б</sup> установили связь этих полос с переходами в одном центре ( $A$ -центр), ориентированном вдоль  $[110]$ . На основе этого вывода, а также результатов изучения полос в КСІ с примесью NaCl авторы предложили модель  $A$ -центра как  $F$ -центра, в окружении которого один из шести ближайших ионов  $K^+$  заменен  $Na^+$ .

Ряд работ посвящен исследованию обесцвечивания в поляризованном свете дырочных  $V$ -полос в щелочно-галогидных кристаллах. Появление

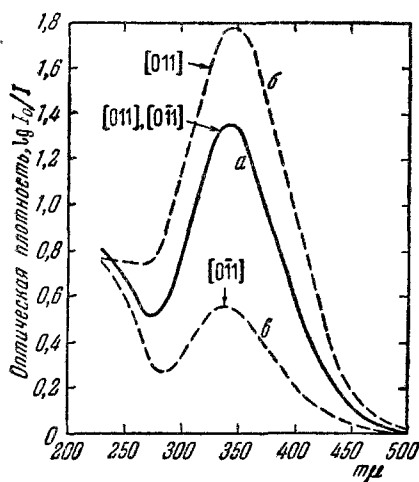


Рис. 13. Спектры поглощения кристаллов LiF:

а) после 30 мин. рентгенизации при  $-196^\circ C$ , измеренный в  $\langle 011 \rangle$ - и  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ -поляризациях, затем после обесцвечивания при  $-196^\circ C$  ( $011$ )-светом; б) измеренный в  $\langle 011 \rangle$ -; в)  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ -поляризации <sup>47</sup>.

$\langle 110 \rangle$  (см. § 1 этого обзора). В работе Дельбека, Смоллера и Юстера <sup>46</sup> было обнаружено существование у рентгенизованных при низких температурах кристаллов КСІ (чистых и с примесями) полос поглощения, обладающих свойством анизотропного обесцвечивания в поляризованном свете. В результате исследований наведенного дихроизма полосы при облучении кристаллов поляризованным светом с  $E \parallel \langle 011 \rangle$  и  $E \parallel \langle 010 \rangle$  в комбинации с изучением ЭПР на таких анизотропно обесцвеченных образцах была надежно установлена связь этих полос с АЦ, ориентированными по  $\langle 110 \rangle$  и вызывающими ЭПР кристаллов, т. е. с  $Cl_2^-$ -центрами. Позже аналогичные результаты были получены и для других щелочно-галогидных кристаллов <sup>47</sup>. На рис. 13 изображена полоса поглощения  $F_2^-$  в LiF в поляризованном свете до и после облучения с  $E \parallel \langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ . Наряду с ослабле-

этих работ было стимулировано обнаружением в ряде щелочно-галогидных кристаллов с помощью парамагнитного резонанса <sup>14</sup> анизотропных центров, ориентированных вдоль  $\langle 110 \rangle$  и возникающих при рентгеновском облучении кристаллов при низких температурах, т. е. при условиях, при которых обычно появляется дырочная  $V_1$ -полоса поглощения. В работе Лэмба и Уэста <sup>45</sup> было установлено отсутствие анизотропных фотохимических превращений у  $V_1$ -полосы, что находилось в согласии с моделью Зейтца, рассматривающей  $V_1$ -центр как дырочный аналог  $F$ -центра \*). Это позволило заключить, что  $V_1$ -центры не являются АЦ, ответственными за наблюдаемый ЭПР облученных кристаллов. В дальнейшем Кендиг с сотрудниками <sup>14</sup> показал, что этими АЦ являются самозахваченные дырки или «молекулярные ионы»  $F_2^-$ ,  $Cl_2^-$ ,  $Br_2^-$ ,  $J_2^-$ , ориентированные вдоль

\*) В последней работе Зейтца <sup>44a</sup>  $V_1$ -центр рассматривается как ион галогена, находящийся в междоузлии в тетраэдрическом окружении регулярных ионов галогена и металла.

нием полосы в компоненте  $E \parallel \langle 0\bar{1}1 \rangle$ , соответствующей облучению, наблюдается увеличение интенсивности в противоположной  $\langle 011 \rangle$  компоненте. Это связано с тем, что фотовозбуждение пяти групп центров, ориентированных по  $C_2$ , светом с  $E \parallel \langle 0\bar{1}1 \rangle$  приводит к разрушению и переориентации их в направлении  $\langle 011 \rangle$ , на которое свет не действует. Авторы замечают, что облучение поляризованным светом позволяет получить 90%-ную ориентацию АЦ вдоль одной оси  $\langle 110 \rangle$ .

В работе<sup>47</sup> путем исследования степени наведенного дихроизма в зависимости от времени, прошедшего после анизотропного обесцвечивания, и температуры была изучена кинетика реориентации молекул  $\text{NaI}_2^-$ . Была определена, в частности, «температура дезориентации»  $T_d$ , при которой происходит быстрая релаксация ориентировок центров, преимущественно ориентированных в одном направлении поляризованным светом при низкой температуре. Эта  $T_d$  для различных  $\text{NaI}_2^-$ -молекул меняется в пределах от  $-100^\circ\text{C}$  до  $-180^\circ\text{C}$ . При температурах, много более низких  $T_d$  (для  $\text{F}_2^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$  — это температура жидкого азота), наведенная ориентировка центров сохранялась неопределенно долго. На основе исследования степени дихроизма авторы<sup>47</sup> установили характер поглощающих осцилляторов для полос  $\text{NaI}_2^-$ ; были найдены как полностью анизотропные линейные осцилляторы, направленные вдоль оси молекул (ультрафиолетовые полосы), так и осцилляторы с неполной анизотропией (видимые и инфракрасные полосы). Сопоставление найденной поляризации переходов с имеющейся теорией спектров свободных молекул  $\text{NaI}_2^-$  позволило установить квантовую классификацию энергетических термов молекулярных ионов  $\text{NaI}_2^-$  в решетке щелочно-галогидных кристаллов.

Комптоном и Кликом<sup>34</sup> были исследованы методом анизотропного обесцвечивания свойства симметрии так называемых  $H$ -центров, возникающих при рентгенизации щелочно-галогидных кристаллов при гелиевых температурах. Наведенный дихроизм  $H$ -полосы в  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  возникал при ориентации вектора обесцвечивающего света вдоль  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ , что позволило сделать вывод об ориентировке поглощающего диполя  $H$ -центра вдоль  $\langle 110 \rangle$ . Этот результат не согласуется с представлением Зейтца<sup>1</sup> об  $H$ -центре как нейтральной паре вакансий, захватившей дырку (такая система должна ориентироваться вдоль  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$ ).

Гальперин и Льюис<sup>48</sup> исследовали анизотропные свойства центров, образующихся в рентгенизованных при низкой температуре кристаллах  $\text{KCl}$ , подвергнутых предварительной тепловой обработке. Анизотропное выцветание центров в поляризованном свете устанавливалось посредством изучения поляризационных свойств зеленой фосфоресценции кристаллов. На рис. 14 изображены кривые фосфоресценции кристалла  $\text{KCl}$ , предварительно облученного светом с  $E \parallel \langle 0\bar{1}1 \rangle$ , снятые в поляризованном свете на разных стадиях затухания. Авторы<sup>48</sup> связывают АЦ зеленой фосфоресценции с внедренным в решетку кислородом,

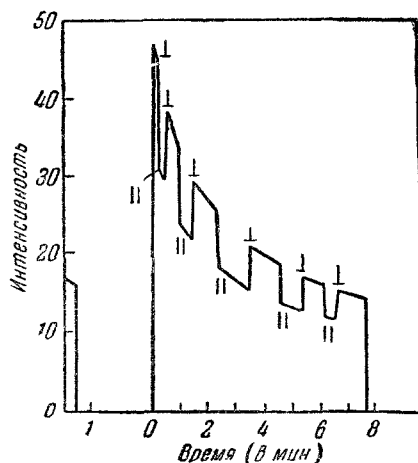


Рис. 14. Поляризация фосфоресценции рентгенизованных кристаллов, обесцвеченных  $\langle 011 \rangle$ -поляризованным светом.

|| означает интенсивность в  $\langle 011 \rangle$ -,  
⊥ — в  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ -поляризации<sup>48</sup>.

однако детальный анализ наблюдаемых поляризационных явлений отсутствует.

В ряде работ исследовалось выцветание в поляризованном свете так называемых  $Z$ -полос в щелочно-галогидных кристаллах, связанных с примесью двухвалентных металлов. В работе Ремо и Декейзера<sup>49</sup> был обнаружен дихроизм  $Z_2$ -полосы в аддитивно окрашенном NaCl с добавкой  $\text{SrCl}_2$ . При освещении светом с  $\mathbf{E} \parallel \langle 100 \rangle$  в  $Z_2$ -полосе наблюдалось ее преимущественное выцветание в этой же поляризации, причем степень дихроизма для  $\mathbf{E} \parallel \langle 100 \rangle$  и  $\mathbf{E} \perp \langle 010 \rangle$  в зависимости от времени облучения проходила через максимум; кроме того, наведенный дихроизм исчезал после нахождения кристалла в темноте в течение нескольких часов. Эти явления связаны с быстрой реориентацией центров и установлением равномерного распределения их по осям данной кратности. Факт наличия дихроизма у  $Z_2$ -полос согласуется с анизотропным характером модели  $Z_2$ -центра, предложенной Зейтцем.

Ишигуро, Сугиока и Такеути<sup>50</sup> исследовали обесцвечивание в поляризованном свете  $Z_1$ - и  $Z_2$ -полос в NaCl и KCl со стронцием. Никакой анизотропии выцветания в  $Z_1$ -полосе обнаружено не было, что согласуется с опытами по ЭПР этих центров, указывающими на его высокую симметрию. В  $Z_2$ -полосе наблюдался наведенный дихроизм при  $\langle 100 \rangle$ -облучении как в  $Z_2$ -, так и в  $F$ -полосе; при этом в обоих случаях появлялся дихроизм противоположного знака у  $F$ -полосы поглощения. При  $\langle 110 \rangle$ -облучении анизотропные явления отсутствовали. На основе этих результатов можно сделать вывод о  $\langle 100 \rangle$ -ориентации  $Z_2$ -центров, однако наблюдаемые свойства выцветания, которые сложным образом зависели от времени и температуры облучения, не позволили авторам<sup>50</sup> сделать окончательное заключение о симметрии  $Z_2$ -центров. Неясной остается также причина корреляции в дихроизме  $Z_2$ - и  $F$ -полос.

В работе Ишигуро и Такеути<sup>51</sup> исследовано фотообесцвечивание  $Z_4$ -полосы в аддитивно-окрашенном KCl с примесью  $\text{Sr}^{2+}$ . Обнаружен и исследован дихроизм  $Z_4$ -полосы при освещении светом с  $\mathbf{E} \parallel \langle 100 \rangle$  и  $\mathbf{E} \parallel \langle 011 \rangle$ . В обоих случаях наблюдалось ослабление поглощения в поляризации, соответствующей облучающему свету, и небольшое усиление поглощения в противоположной поляризации. Исходя из этого, авторы делают вывод о направлении  $Z_4$ -центров вдоль  $\langle 110 \rangle$ , что соответствует ранее предложенной модели  $Z_4$ -центра, как ассоциации двухзарядного иона  $\text{Me}^{2+}$  с ближайшей катионной вакансией, захватившей электрон. В работе<sup>51</sup> наблюдалось также появление дихроизма  $F$ -полосы при освещении поляризованным светом в  $Z_4$ -полосе, аналогичное явлению для  $F$ - и  $M$ -полос (см. выше), которое пока остается без объяснения.

Как видно из вышеприведенных работ, исследования фотохимических превращений в поляризованном свете сложных центров окраски различного типа в ионных кристаллах получили большой размах. Общим результатом этих исследований является установление анизотропного характера превращений полос центров при воздействии активным поляризованным светом. Тем самым получила свое непосредственное экспериментальное подтверждение гипотеза о сложном анизотропном характере центров окраски, основывавшаяся до этого на косвенных данных. Во многих случаях в результате исследования наведенного дихроизма была установлена ориентация центров окраски в решетке и тип осцилляторов для оптических переходов. Эти данные позволили сделать выбор между теоретическими моделями сложных центров окраски. Исследования сложной кинетики обесцвечивания в поляризованном свете и его температурной зависимости дали сведения о характере воздействия света на центры окраски, о механизме их переориентации и других свойствах центров. Наконец,

очень общим оказалось обнаруженное во многих работах явление анизотропного обесцвечивания полос определенных центров при освещении кристаллов поляризованным активным светом из области полос других центров. Это явление, природа которого еще окончательно не ясна, указывает на взаимодействие центров различного типа и открывает возможности для исследования этого взаимодействия.

### § 3 ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ\*)

Вторым методом выявления скрытой оптической анизотропии, основанным также на анизотропном воздействии света, является наблюдение поляризованной люминесценции кубических кристаллов, содержащих АЦ. Исследование этого явления, начавшееся в 1953 г., положило начало развитию представлений о скрытой оптической анизотропии кубических кристаллов.

Мы видели, что при соответствующем взаимном расположении действующего вектора падающей световой волны и осей симметрии кристалла поглощают свет преимущественно АЦ, имеющие вполне определенную

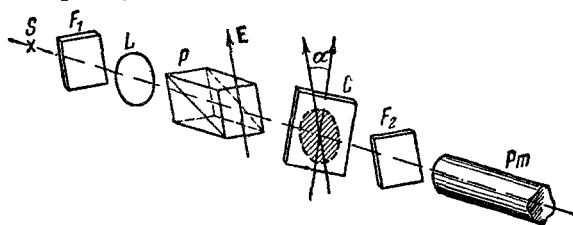


Рис. 15. Схема установки для наблюдения азимутальной зависимости поляризации люминесценции<sup>52</sup>  
 $S$  — источник возбуждения;  $F_1, F_2$  — светофильтры (скрещены),  
 $L$  — линза,  $P$  — поляризатор,  $C$  — исследуемый кристалл,  
 $Pm$  — поляриметр.

ориентацию в кристалле. Таким образом, распределение АЦ, поглотивших свет и перешедших в возбужденное состояние, оказывается анизотропным. Если поглощенная энергия в конечном счете испускается как люминесценция и если в процессе преобразования энергии возбуждения пространственная анизотропия распределения центров не утрачивается, то излучаемый свет оказывается частично или полностью поляризованным. Нетрудно убедиться, что при изменении относительного положения кристалла и возбуждающего люминесценцию светового вектора наблюдаемая степень поляризации излучения будет изменяться. Соответствующие кривые, получаемые при наблюдении по схеме рис. 15 и выражающие изменение степени поляризации  $P$  при изменении угла поворота  $\alpha$  исследуемой кристаллической пластинки, принято называть азимутальными зависимостями поляризации люминесценции.

Теоретический расчет возможных случаев азимутальных зависимостей может быть без труда осуществлен на основе изложенных выше (§ 1, б) представлений об анизотропии оптических свойств отдельных групп АЦ и о характере их расположения в кубических кристаллах. Соответствующий расчет, произведенный в 1953 г. Теофиловым<sup>53, 54</sup>, показал, что экспе-

\*) Поляризованной люминесценции кубических кристаллов был посвящен специальный обзор, опубликованный в УФН в 1956 г.<sup>52</sup>. Поэтому мы ограничиваемся изложением основных предпосылок метода и некоторых новых данных (см. также<sup>19</sup>).

риментальное исследование азимутальных зависимостей и сопоставление их с расчетными позволяет однозначно устанавливать характер расположения АЦ в кубических кристаллах. На рис. 16 приведены азимутальные зависимости для полностью анизотропных центров, ориентированных вдоль осей  $C_4$ ,  $C_3$  и  $C_2$ , для пластинок, вырезанных из кристалла параллельно плоскостям куба (100), ромбодекаэдра (110) и октаэдра (111). Расчет был выполнен для случая совпадающих по направлению линейных осцилляторов поглощения и излучения ( $\pi \rightarrow \pi$ ) и для комбинаций линейного и кругового осцилляторов (случаи  $\pi \rightarrow \sigma$  и  $\sigma \rightarrow \pi$  неразличимы).

Метод выявления скрытой анизотропии люминесцирующих кубических кристаллов посредством наблюдения поляризованной люминесценции был с успехом применен в ряде случаев для установления характера ориентации центров. Наибольшее число работ относится к щелочно-галогидным кристаллам с центрами окраски или с активаторными центрами.

Феофиловым<sup>53, 54</sup> была исследована поляризованная люминесценция центров окраски в кристаллах искусственного флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) и фторидов щелочных металлов ( $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$ ). Сопоставление экспериментально наблюдаемых азимутальных зависимостей с расчетными показало, что центры окраски в этих кристаллах анизотропны и ориентированы в  $\text{CaF}_2$  вдоль осей  $C_4$ , а в  $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$  вдоль  $C_2$ . Это позволило приписать наблюдаемую люминесценцию сложным

центрам окраски, а именно  $F_2$ -центрам, т. е. парам электронов, локализовавшихся в соседних вакантных анионных узлах.

В работе Ван-Дорна<sup>38</sup> исследовалась поляризованная инфракрасная люминесценция  $M$ - и  $R$ -центров в окрашенных электролизом кристаллах  $\text{KCl}$  (максимумы полос излучения около 1,06 и 1,24  $\mu$ ). Исследование осложнялось сильной фотохимической чувствительностью кристаллов к свету, возбуждавшему люминесценцию. На основании изучения поляризованной люминесценции

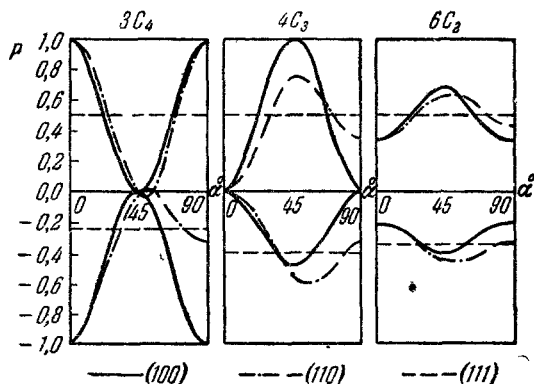


Рис. 16. Азимутальные зависимости поляризации люминесценции при ориентации центров вдоль осей симметрии разного порядка.

Равные линии соответствуют различной ориентации кристаллических пластинок и различным комбинациям  $\pi$ - и  $\sigma$ -осцилляторов<sup>54</sup>

и наведенного дихроизма автор пришел к молекулярной модели  $M$ -центра, состоящей из пары ассоциированных  $F$ -центров ( $F_2$ -центр). Для  $R$ -центров направлением ориентации оказалась ось  $C_3$ , что не соответствует модели  $R$ -центров, предложенной Зейтцем и требующей ориентации по  $C_2$ . В связи с этим автором были предложены модели, представляющие  $R$ -центр как образование из трех электронов ( $F_3$ -центр), локализованных в трех соседних анионных вакансиях, образующих треугольник в плоскости (111).

Исследование свойств симметрии  $F$ -,  $M$ - и  $R$ -центров окраски в  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  методом поляризованной люминесценции было выполнено также Лэмбом и Комптоном<sup>55</sup>. Люминесценция  $F$ -центров (1,01  $\mu$  у  $\text{KCl}$  и 1,2  $\mu$  у  $\text{NaCl}$ ) оказалась неполяризованной, что естественно объясняется совершенной симметрией этих центров.  $M$ -центры, в согласии с данными предыдущих исследований, моделируются с помощью дипольных осцилляторов, ориентированных по  $C_2$ . В отличие от результатов, полученных Ван-Дор-



ном, авторы нашли, что, в согласии с моделью Зейтца,  $R$ -центры ориентированы также по  $C_2$ .

В последующей работе Комптона и Клика<sup>56</sup>, посвященной также исследованию  $R$ -центров в  $KCl$  и  $NaCl$ , различия в степени поляризации, наблюдавшиеся у отдельных образцов кристаллов, были настолько велики, что авторы пришли к заключению о невозможности получения в данном случае определенных сведений о характере ориентации  $R$ -центров. Наблюдавшиеся вариации, объясняющие расхождение данных, полученных в<sup>38</sup> и<sup>55</sup>, авторы связывают с взаимодействием  $R$ -центров с другими центрами. В работе<sup>56</sup> установлено, кроме того, что  $N_1$ -центры в кристаллах  $NaCl$  имеют ось симметрии, ориентированную вдоль  $\langle 110 \rangle$ .

Анизотропные свойства  $M$ -центров в аддитивно окрашенных кристаллах  $KCl$  исследовались также в работе японских авторов<sup>39</sup>. В согласии с данными Ван-Дорна,  $M$ -центрам была приписана симметрия  $D_{2h}$ .

Метод поляризованной люминесценции был применен Феофиловым<sup>57</sup> для установления характера ориентации центров, ответственных за линейчатые спектры поглощения<sup>58</sup> и излучения<sup>59</sup> окрашенных кристаллов  $LiF$ . Подобно центрам, обуславливающим широкую «красную» полосу люминесценции ( $F_2$ - или  $M$ -центры), эти центры оказались ориентированными вдоль осей  $C_2$ .

Помимо центров, связанных с нарушением стехиометрии кристалла, к которым принадлежат центры окраски, методом поляризованной люминесценции широко исследовались так называемые примесные центры, обусловленные наличием в кристаллической решетке посторонних ионов.

В работе Феофилова<sup>60</sup> были исследованы анизотропные характеристики иона трехвалентного европия в кристаллической решетке  $CaF_2$ . В этом случае азимутальные зависимости поляризованной люминесценции соответствовали ориентации центров по  $C_3$ . Исходя из этого результата, а также из упоминавшегося в § 1 принципа локальной компенсации избыточного заряда и из анализа условий получения кристаллов<sup>7</sup>, оказалось возможным предложить модель центра, обладающую требуемой симметрией (см. § 1, а, рис. 5).

Аналогичным образом была предложена упоминавшаяся в § 1, а модель активаторного центра в монокристаллах  $LiF$  и  $NaF$ , активированных шестивалентным ураном<sup>6</sup>. В этих случаях центры оказались ориентированными по осям четвертого порядка ( $C_4$ ), что может быть согласовано с моделью, предусматривающей компенсацию избыточного заряда (+5) посредством замещения пяти ионов в первой координационной сфере, окружающей ион  $U^{6+}$ , пятью ионами  $O^{2-}$ .

Исследование поляризованной люминесценции центров окраски в кристаллах  $CsJ-Tl$  показало<sup>61</sup>, что в этом случае люминесцирующие центры направлены по  $C_4$ , что соответствует в объемно-центрированной решетке  $CsJ$  направлению катион — катион (рис. 17). Это привело к пред-

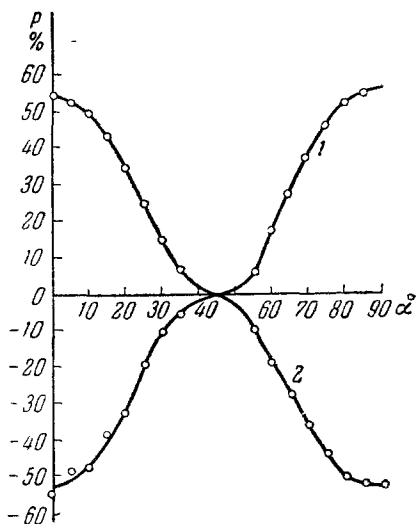


Рис. 17. Азимутальные зависимости поляризации двух полос люминесценции  $CsJ-Tl$ .

Возбуждение и наблюдение люминесценции производится через грань куба,  $\lambda_{\text{возб}} = 436 \text{ м.м.}$ . 1 — наблюдение через зеленый светофильтр; 2 — через красный светофильтр<sup>61</sup>.

ставлению о люминесцирующих центрах окраски в этих кристаллах как об анизотропных образованиях, состоящих из ионов  $Tl^+$ , изоморфно замещающих ионы  $Cs^+$  и ассоциированных с другими дефектами, локализованными в катионных узлах. Этими вторыми дефектами могут быть, в частности, также ионы  $Tl^+$  (см. § 1, а, рис. 3).

Точно так же ориентированными по осям  $C_4$  оказались люминесцирующие центры, возбуждаемые коротковолновым светом в кристаллах  $NaCl-Ag$  и  $KCl-Tl$ , исследованных Тарасовой и Феофиловым<sup>62</sup>. В этих кристаллах, однако, ось  $C_4$  соответствует направлению катион — анион. Полученный результат противоречит высказывавшемуся предположению о том, что синяя полоса в спектре излучения  $NaCl-Ag$  обусловлена парами ионов  $Ag^+$ , локализованными в соседних катионах, т. е. ориентированными по  $C_2$ . Наличие азимутальных зависимостей поляризации люминесценции  $KCl-Tl$ , установленное в этой работе, показало недостаточность общепринятых представлений о центрах люминесценции в этих кристаллах как об изотропных образованиях, в основе которых лежат ионы  $Tl^+$ , изоморфно замещающие ионы  $K^+$ .

Пути к созданию более полной модели центра в этих кристаллах могут быть найдены путем анализа интересного наблюдения Клика и Комптона, сделанного при изучении поляризованной люминесценции<sup>63</sup>. Оказалось, что в определенных полосах люминесценции поляризация, соответствующая ориентации центров по  $C_4$ , наблюдается только при гелиевых температурах и при повышении температуры до  $77^\circ K$  исчезает. Это явление было истолковано как признак ян-теллеровского происхождения анизотропии центров свечения, возникающей благодаря асимметричному локальному искажению решетки около одиночных ионов  $Tl^+$ .

В последнее время Луцником с сотрудниками<sup>64</sup> было проведено подробное исследование поляризационных характеристик люминесценции ряда щелочно-галогидных кристаллов, активированных «ртутеподобными» ионами  $Ga^+$ ,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Bi^{3+}$ . При комнатных температурах свечение одновалентных ионов в кристаллах  $KCl$  и  $KBr$  оказалось неполяризованным. Поляризованная люминесценция была обнаружена для  $Bi^{3+}$ - и  $Sn^{2+}$ -центров, причем ее исследование показало, что соответствующие центры ориентированы по осям  $C_4$ . Авторы высказали предположение, что расположенные около ионов  $Bi^{3+}$  и  $Sn^{2+}$  точечные дефекты кристалла затрудняют переориентацию «гантелей» электронной плотности для  $P$ -состояний по различным осям  $C_4$ , вдоль которых  $P$ -оболочка ртутеподобных ионов обычно вытянута в результате эффекта Яна — Теллера.

В работе Уэста и Комптона<sup>65</sup> метод поляризованной люминесценции был применен к изучению анизотропии  $Z$ -центров, т. е. центров окраски, связанных с наличием в решетке щелочно-галогидного кристалла двухвалентных катионов. Авторы исследовали люминесценцию  $Z_2$ -центров ( $1,14 \mu$  при  $77^\circ K$ ) в  $KCl-Sr$ . Отсутствие поляризации излучения при возбуждении вдоль как  $\langle 100 \rangle$ , так и  $\langle 110 \rangle$  свидетельствует, по мнению авторов, о высокой симметрии центра, что лучше согласуется с моделью Пика<sup>66</sup>, чем с моделью, предложенной для этих центров Зейтцем<sup>5</sup>.

Наличие поляризации люминесценции, указывающей на анизотропный характер центров и их ориентацию по осям  $C_4$ , было установлено недавно в работе Алексеевой, Закиса и Шмита<sup>67</sup> для кристаллов, активированных элементами шестой группы ( $KBr-Se$ ,  $NaCl-Se$  и  $KJ-Tl$ ).

Исследование азимутальных зависимостей поляризации люминесценции кристаллов алмаза было проведено в работе Эллиота, Мэтьюза

и Митчелла<sup>68</sup>. Авторы показали, что зеленая люминесценция (5032 Å) кристаллов, подвергнутых термической обработке после облучения жесткой радиацией, обусловлена анизотропными центрами, ориентированными вдоль осей симметрии  $C_2$ .

Метод поляризованной люминесценции позволяет решать и вторую задачу, связанную с выявлением скрытой анизотропии — задачу определения природы элементарных осцилляторов центров. Несложное рассмотрение специфики, которую вносит ориентированность центров вдоль осей симметрии кристалла, позволяет распространить метод поляризационных диаграмм люминесценции, предложенный С. И. Вавиловым<sup>69</sup>, на случай люминесценции АЦ в кубических кристаллах. Соответствующие расчеты, проведенные Феофиловым<sup>70</sup>, показали, что изучение поляризационных диаграмм позволяет решить вопрос о природе элементарных осцилляторов в большинстве случаев однозначно.

Метод был с успехом применен к исследованию природы элементарных излучателей сложных центров окраски в кристаллах флюорита<sup>71</sup>, трехвалентных ионов европия в кристаллах  $\text{CaF}_2$ <sup>72</sup> и шестивалентных ионов урана в кристаллах  $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$ <sup>6</sup>. В первом случае, как ожидалось, было установлено, что люминесценция имеет электрический дипольный характер. Тот же характер элементарных излучателей был установлен в цитированной работе<sup>64</sup> для люминесцирующих центров в  $\text{KCl—Bi}^{3+}$ .

В спектре люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , запрещенной в электрическом дипольном приближении, удалось обнаружить линии, соответствующие всем четырем возможным типам дипольных излучателей:  $\pi_e$ ,  $\sigma_e$ ,  $\pi_m$  и  $\sigma_m$  (линейные и круговые, электрические и магнитные). Интересный результат был получен с кристаллами  $\text{LiF—U}^{6+}$  и  $\text{NaF—U}^{6+}$ . Здесь в спектрах было обнаружено по нескольку отчетливо выраженных электронно-колебательных последовательностей линий, образованных, соответственно, электрическими и магнитными линейными осцилляторами<sup>6</sup> (рис. 19 на вклейке).

Область применения метода поляризованной люминесценции, естественно, ограничивается кругом люминесцирующих центров. Кроме того, необходимо, чтобы люминесценция обнаруживала анизотропию пространственного распределения — была поляризована. Хотя в отдельных случаях сам факт наличия или отсутствия поляризации излучения может быть привлечен для построения модели центра (работа Уэста и Комптона с  $Z$ -центрами<sup>65</sup>), далеко не всегда причина отсутствия поляризации излучения может быть указана однозначно.

Можно указать ряд причин, по которым излучение АЦ, возбуждаемое в кристаллах поляризованным светом, может оказаться неполяризованным даже при соблюдении всех требуемых экспериментальных условий наблюдений. Прежде всего, как отмечалось в § 1, б, отсутствие поляризации может быть связано со спецификой квантовых чисел комбинирующих уровней, в частности причиной отсутствия поляризации может быть вырождение этих уровней. Кроме того, как мы видели, деполяризующее действие оказывает переориентация центров за время возбужденного состояния, если энергетические барьеры, преодолеваемые при этом процессе, не слишком велики. К такому же результату, очевидно, должна приводить миграция энергии возбуждения по кристаллу, происходящая либо посредством экситонного механизма, либо путем перемещения токовых носителей (электронов или дырок). В этом случае акты поглощения и испускания совершаются в различных центрах, и первоначально созданная анизотропия распределения возбужденных центров может оказаться утраченной в процессе передачи энергии.

#### § 4. РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАПРАВЛЕННОЙ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ (ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ЯВЛЕНИЕ)\*)

К числу оптических явлений в кубических кристаллах с АЦ, в которых чрезвычайно выпукло отражается специфика таких центров, относится «пьезоспектроскопический» эффект кубических кристаллов, теоретически и экспериментально исследованный Каплянским<sup>73,74</sup>. Он заключается в явлении обратимого расщепления полос в спектрах кристаллов под действием направленной упругой деформации, обычно одноосного сжатия кристалла вдоль его осей симметрии. Направленная деформация выступает здесь в роли того анизотропного воздействия, которое по-разному действует на группы центров разной ориентации относительно направления воздействия и которое необходимо для разрешения этих групп (см. § 1, в).

Одноосное сжатие кристалла в принципе по-разному смещает энергетические уровни отдельных групп центров, различным образом ориентированных относительно оси сжатия. Это должно привести, очевидно, к расщеплению одиночной спектральной полосы АЦ на несколько компонент, каждая из которых отвечает переходам в группах центров определенной ориентации относительно оси сжатия.

В работах Каплянского<sup>75,76</sup> был произведен расчет основных характеристик расщепления полос АЦ при деформации для случая центров, ориентированных вдоль осей симметрии разного порядка ( $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ ), причем уровни отдельных центров предполагались невырожденными. Рассматривалось расщепление при одноосном сжатии кристалла вдоль осей симметрии 4-го, 3-го и 2-го порядков.

Как показал расчет, кратность (число компонент) расщепления при деформации вдоль осей 4-го, 3-го и 2-го порядков полностью и однозначно определяется ориентировкой оси центра в решетке. Состояние поляризации компонент расщепления полностью и однозначно определяется мультипольностью соответствующего перехода ( $\pi_e$ ,  $\sigma_e$ ,  $\pi_m$ ,  $\sigma_m$ ). Величина расщеплений как линейная функция компонент тензора напряжений или деформаций в решетке определяется двумя независимыми параметрами при ориентации центров вдоль осей симметрии 4-го и 3-го порядков и тремя — при ориентации центров вдоль осей 2-го порядка. Эти «пьезоспектроскопические» параметры определяют характер взаимодействия центров с решеткой.

Рис. 18. Схема поляризованного расщепления спектральных линий люминесценции одноосно-напряженных кристаллов рентгенизованного LiF и  $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$ <sup>73</sup>.

Штрихом обозначено положение линий в свободном кристалле.

Таким образом, исследование влияния направленных деформаций на спектры АЦ может служить методом изучения важнейших свойств центров — ориентировки их в решетке, мультипольности переходов, взаимодействия центров с решеткой.

К настоящему времени в работах Каплянского и сотрудников экспериментально исследовано влияние деформации одноосного сжатия кри-

\*) В § 4 дана краткая характеристика метода и полученных с его помощью результатов. Подробное изложение вопроса войдет в специальный обзор исследований влияния деформаций на спектры кристаллов, который предполагается опубликовать в УФН.



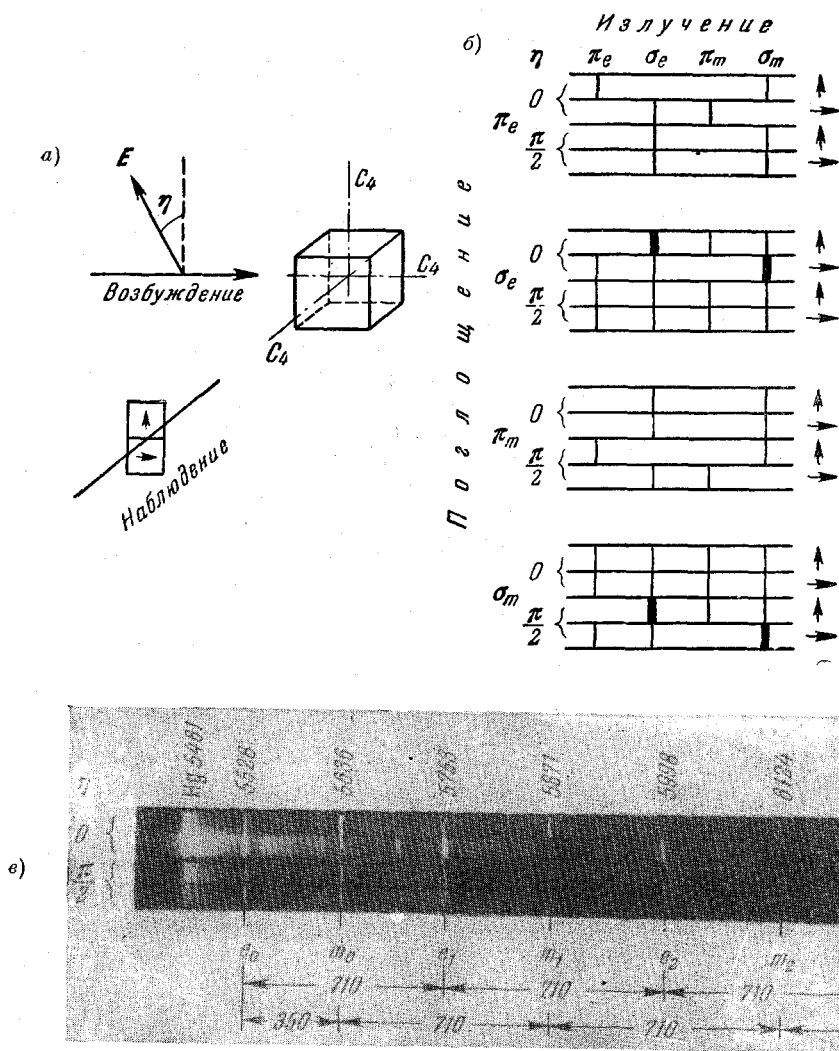


Рис. 19. К определению природы элементарных излучателей иона  $U^{6+}$ . а) Схема наблюдения; б) рассчитанные диаграммы для различных комбинаций дипольных осцилляторов; в) спектрограмма люминесценции кристалла  $NaF-U$ , снятая по схеме (а) при возбуждении  $Hg^{546}$ . Отчетливо видны электронно-колебательные последовательности электрических ( $e_0, e_1, \dots$ ) и магнитных ( $m_0, m_1, \dots$ ) диполей.

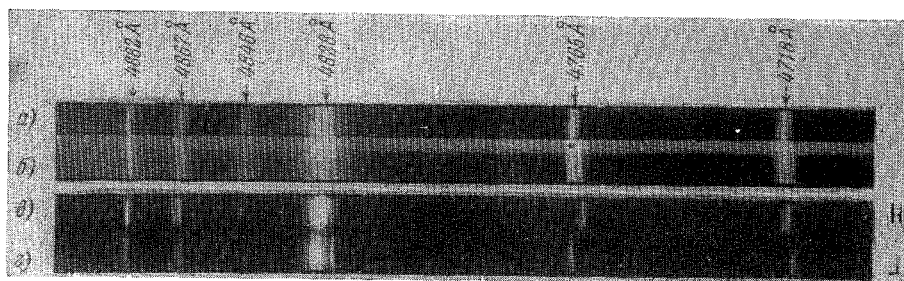


Рис. 20. Спектрограммы коротковолнового участка люминесценции  $LiF-U$  при одноосном сжатии кристаллов вдоль оси симметрии 4-го порядка ( $P \parallel C_4$ )<sup>79</sup>. а) Свободный кристалл; б — в) напряженный кристалл; б) в неполяризованном свете; в, в) в поляризованном свете.

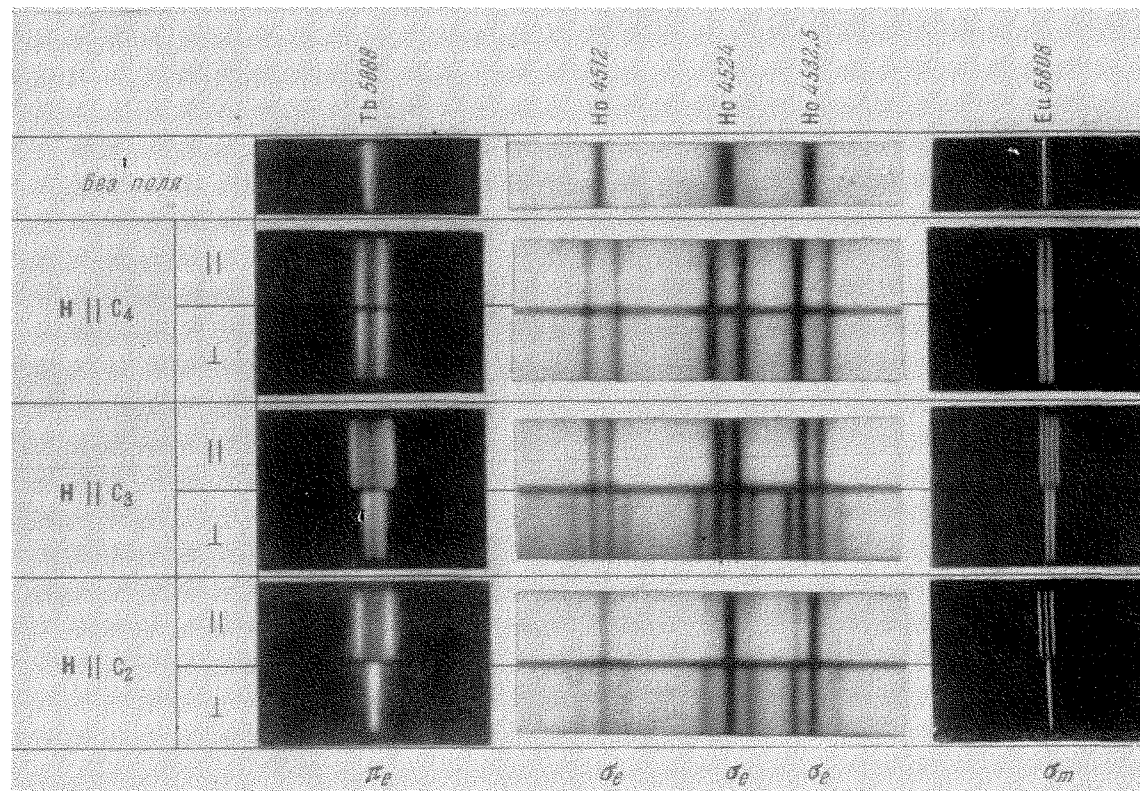
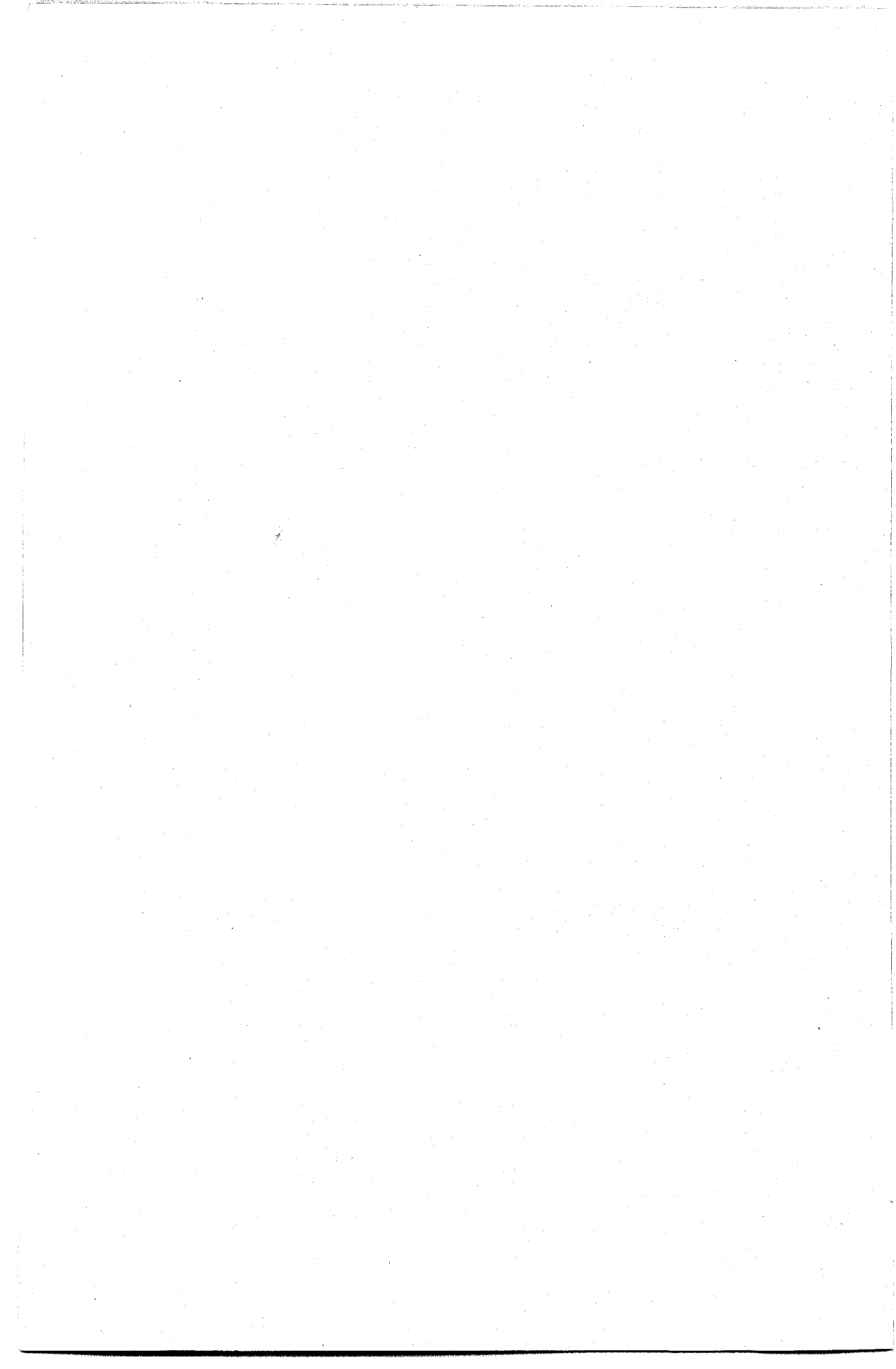


Рис. 24. Расщепление спектральных линий поглощения (Ho) в люминесценции (Tb, Eu) при различных ориентациях кристаллов  $\text{CaF}_2 \cdot \text{TR}$  в магнитном поле.  
Температура—190° С.  $H=30 \text{ кЭ}$





сталлов на спектры локальных центров целого ряда кристаллов — люминесцирующих центров окраски  $\text{LiF}^{77}$ , трехвалентных редких земель во флюорите<sup>78</sup>, шестивалентных ионов урана в щелочных фторидах<sup>79</sup>. Исследования показали, что при деформации наблюдается обратимое расщепление многих линий в спектрах этих кристаллов на несколько поляризованных компонент, причем характер расщепления существенно зависит от направления оси сжатия. На рис. 18 в качестве примера, характерного для явления, изображена схема расщепления линий центров окраски в  $\text{LiF}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в флюорите<sup>73</sup>. На рисунке изображена кратность наблюдавшегося расщепления при деформации вдоль осей симметрии 4-го, 3-го и 2-го порядков, поляризация компонент в состояниях с электрическим вектором параллельно и перпендикулярно к оси сжатия  $P$  (направление наблюдения перпендикулярно к оси сжатия), а также величина расщепления при напряжении  $10 \text{ кГ/мм}^2$ , которая линейно зависит от напряжения сжатия.

Анализ экспериментальных результатов показал их полное соответствие с расчетными закономерностями для анизотропных центров. Отсюда было установлено, что центры линейчатой люминесценции окрашенного  $\text{LiF}$  ориентированы вдоль осей  $C_2$ , а оптические переходы в центре имеют электрически-дипольный характер. Трехвалентные ионы редких земель в  $\text{CaF}_2$ , в согласии с результатами, полученными другими методами, ориентированы вдоль осей 3-го порядка, а переходы имеют как электрическую, так и магнитную природу. В  $\text{LiF—U}$  было установлено<sup>79</sup> существование центров свечения различного типа, в том числе ориентированных вдоль  $C_4$ , и определена мультипольность для ряда линий, которая соответствует  $\pi_e$  и  $\pi_m$  (рис. 20). На основе полученных данных во всех случаях обсуждена природа локальных центров.

Следует отметить обстоятельства, сужающие возможности метода. Во-первых, сам эффект расщепления обычно очень мал, что ограничивает пока круг годных для исследования объектов кристаллами с узкими полосами в спектрах, а также требует применения низких температур и спектральных приборов с большой дисперсией. Во-вторых, имеются жесткие требования к механическим свойствам кристаллов, которые должны позволять создавать в них достаточно большую упругую деформацию. Однако несмотря на эти серьезные ограничения, изучение влияния направленных деформаций на спектры может быть применено для исследования локальных центров в большом числе кристаллов.

Интересный метод исследования АЦ, связанный с применением механического воздействия на кристалл, был предложен совсем недавно Корбеттом и Уоткинсом<sup>80</sup>. Он заключается в принудительном ориентировании АЦ в кристалле вдоль одного направления путем одноосного сжатия кристалла. В таком одноосно-напряженном кристалле различные оси симметрии одного порядка перестают быть эквивалентными, и определенные ориентации центров становятся более выгодными энергетически. В результате, если центры могут легко переориентироваться, создается преимущественная ориентация их по одному направлению, степень которой определяется бальмовским фактором с энергией, равной энергетической разнице состояний разной ориентации в напряженном кристалле. Неравномерность распределения может быть исследована в частности по дихроизму поглощения, изучение которого при разных направлениях сжатия может дать сведения об ориентированности центров в решетке. Метод был применен Корбеттом и Уоткинсом к изучению центров, возникающих при внедрении кислорода в кремний, причем было установлено, что центры анизотропны и ориентируются вдоль  $\langle 111 \rangle$ . Это позволило предложить модель центра, как атома кислорода в междоузлии,

связанного ковалентной связью с двумя атомами кремния. Этим же методом удалось создать преимущественную ориентацию молекул кислорода  $O_2$  в решетке KCl.

В последней работе Кенцига<sup>80а</sup>, с помощью метода ЭПР была исследована температурная зависимость кинетики такой «механической» ориентации радикала  $O_2^-$  в галогенидах калия и показано, что явление представляет собой аналог парамагнетизма («параупругость»).

#### § 5. РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

а) Явление Зеемана для анизотропных центров в кубических кристаллах. Парамагнитный резонанс анизотропных центров в кубических кристаллах. Скрытая анизотропия, присущая кубическим кристаллам, содержащим АЦ, может быть выявлена также посредством наблюдения расщепления спектральных линий в магнитном поле (явление Зеемана).

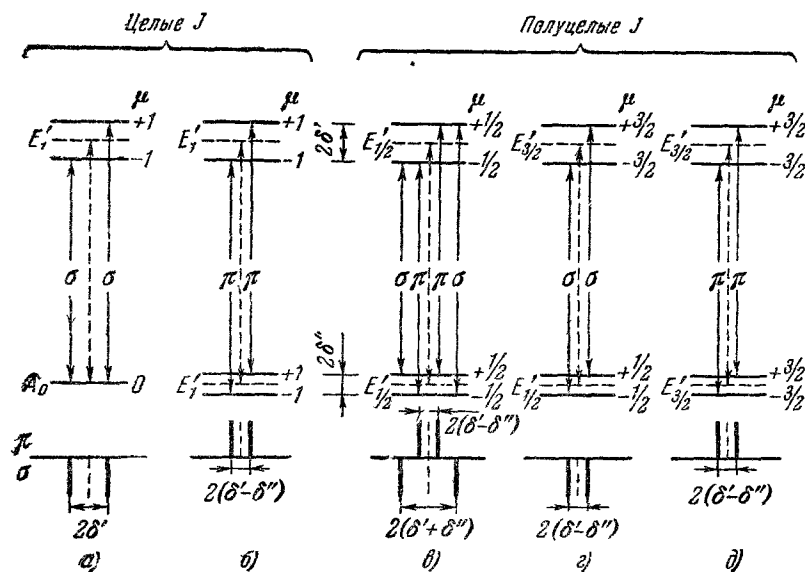


Рис. 22. Схема магнитного расщепления спектральных линий в кристаллах<sup>81</sup>.

Как и во всех рассмотренных ранее методах, возможность выявления скрытой анизотропии связана здесь с тем, что при анизотропном воздействии на кристалл величина действующей силы оказывается в общем случае различной для групп центров, ориентированных вдоль различных осей данной кратности.

Магнитное расщепление линий ионов в кристаллах дает, вообще говоря, значительно более простую картину, чем в случае свободных атомов или ионов, что связано с частичным снятием вырождения уровней под действием внутрикристаллического электрического поля. Кратность сохраняющегося вырождения в анизотропных кристаллах не превышает двух. В кристаллах с чисто кубическим полем, действующим на ионы, возможно сохранение трех- и четырехкратно вырожденных уровней. Рассматриваемые кубические кристаллы с АЦ эквивалентны, как мы видели, макроскопически изотропной суперпозиции  $12/n$  анизотропных кристаллов

(трех тетрагональных, четырех тригональных или шести ромбических), ориентированных своими осями вдоль осей  $C_n$  кубического кристалла. Таким образом, в каждой группе максимальное вырождение равно двум. У ионов с четным числом электронов ( $J$  — целое число) возможны, как отмечалось в § 1,6, невырожденные ( $\mu=0$ ) и дважды вырожденные ( $|\mu|=1$ ) состояния; при нечетном числе электронов ( $J$  — полуцелое) — только дважды вырожденные ( $|\mu|=1/2$  и  $3/2$ ). Кристаллическое квантовое число  $\mu$ , характеризующее состояния иона в кристалле, подчиняется правилам отбора  $|\Delta\mu| \leq 1$ , причем спектральные линии, возникающие при этих переходах, поляризованы вдоль выделенной оси ( $\pi$ -составляющие), если  $\Delta\mu=0$ , и перпендикулярно к оси ( $\sigma$ -составляющие), если  $\Delta\mu = \pm 1$ .

Во внешнем магнитном поле происходит дальнейшее снятие вырождения. Каждый из дважды вырожденных уровней расщепляется в поле на два подуровня с  $\pm \mu$ . Смещения этих подуровней равны

$$\delta = \pm g\mu_0 H M_{\text{эфф}},$$

и величина расщепления уровня равна  $2g\mu_0 H M_{\text{эфф}}$ , где  $g$  — множитель Ланде,  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $M_{\text{эфф}}$  — эффективное магнитное квантовое число данного уровня.

Если учесть правила отбора для  $\mu$ , то нетрудно убедиться (рис. 22), что каждая спектральная линия (за исключением одного случая) может расщепиться лишь в дублет. Только в случае  $\mu' = \mu'' = 1/2$  расщепление оказывается кваттетным.

Величина дублетного расщепления спектральных линий в магнитном поле равна

$$2|\delta' - \delta''| = 2|(g'M'_{\text{эфф}} - g''M''_{\text{эфф}})\mu_0 H,$$

где индексы у  $g$  и  $M_{\text{эфф}}$  характеризуют комбинирующие уровни. При расщеплении в кваттет внешние компоненты находятся на расстоянии  $2(g'M'_{\text{эфф}} + g''M''_{\text{эфф}})\mu_0 H$ .

Таким образом, картина магнитного расщепления спектральных линий в кристаллах оказывается (в первом приближении) значительно более простой, чем в случае свободных атомов и ионов.

Однако в рассматриваемых кубических кристаллах направления ориентации отдельных групп центров — оси симметрии кристалла  $C_n$  — образуют с магнитным полем  $H$  в общем случае различные углы. Вследствие этого действующая величина магнитного поля, определяемая проекцией  $H$  на направление ориентации центров, оказывается различной для отдельных групп центров, отличающихся ориентацией. Наблюдаемая картина расщепления представляет собой суперпозицию нескольких дублетов с различными расстояниями между компонентами (в том числе и с «нулевым» расщеплением, если одна или несколько осей ориентации образуют с  $H$  углы  $\pi/2$ ). В результате можно ожидать расщепление линий в дублеты, триплеты, кваттеты и квинтеты (если «элементарное» расщепление является дублетным).

На основе этих простых представлений о характере магнитного расщепления спектральных линий в кубических кристаллах с АЦ в работе <sup>81</sup> с помощью осцилляторных моделей центров были рассмотрены картины расщепления (относительные величины расщеплений, интенсивности и поляризации отдельных компонент), которые следует ожидать для различных случаев ориентации центров внутри кристалла (по осям  $C_4$ ,  $C_3$  или  $C_2$ ) и для ряда способов ориентации кристалла во внешнем магнитном поле (наблюдение перпендикулярно к полю).

В качестве примера на рис. 23 приведены результаты расчета картин магнитного расщепления в случае ориентации центров по  $C_3$ , оказавшемся наиболее интересным благодаря возможности получения сопоставимых

экспериментальных данных. Картины расщепления, рассчитанные для различных случаев ориентации центров, резко и качественно отличаются друг от друга, что позволяет по наблюдаемому расщеплению однозначно устанавливать характер ориентации центров. Тем самым наблюдение магнитного расщепления спектральных линий решает основную задачу, возникающую при исследовании скрытой анизотропии.

Рассматривая рис. 23, можно убедиться, что наблюдение магнитного расщепления позволяет однозначно решать и вторую задачу — определение природы элементарных осцилляторов. Действительно, картины магнитного расщепления линий, соответствующих различным изменениям кристаллического квантового числа  $\mu$ , т. е. различным типам излучателей, неодинаковы. Различие картин для электрических и магнитных дипольных переходов состоит не в относительном расположении компонент, которое

|                             | H     | Наблю-<br>дение    | Поляри-<br>зация | Электрические переходы    |                                  | Магнитные переходы        |                                  |
|-----------------------------|-------|--------------------|------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
|                             |       |                    |                  | $\Delta\mu=0$ ( $\pi_e$ ) | $\Delta\mu=\pm 1$ ( $\sigma_e$ ) | $\Delta\mu=0$ ( $\pi_m$ ) | $\Delta\mu=\pm 1$ ( $\sigma_m$ ) |
|                             |       |                    |                  |                           |                                  |                           |                                  |
| Ориентация центров по $C_3$ | $C_4$ | Любое<br>$\perp H$ | <br>$\perp$      |                           |                                  |                           |                                  |
|                             | $C_3$ | Любое<br>$\perp H$ | <br>$\perp$      |                           |                                  |                           |                                  |
|                             | $C_2$ | По<br>$C_2$        | <br>$\perp$      |                           |                                  |                           |                                  |
|                             |       | По<br>$C_4$        | <br>$\perp$      |                           |                                  |                           |                                  |

Рис. 23. Расчетное магнитное расщепление спектральных линий центров, ориентированных вдоль осей  $C_3$  <sup>81</sup>.

определяется всецело смещением расщепляемых уровней, а в состоянии поляризации компонент, определяемом правилами отбора, отличающимися для линейных и круговых мультиполей, и природой (электрической или магнитной) перехода.

Экспериментальное исследование магнитного расщепления спектральных линий было проведено в работе Архангельской и Феофилова <sup>81</sup> с искусственными кристаллами флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), содержащими небольшие количества редкоземельных элементов. Магнитное расщепление удалось наблюдать в спектрах поглощения кристаллов, содержащих неодим, самарий, гольмий, эрбий и иттербий, и в спектрах люминесценции кристаллов с самарием, европием, тербием, диспрозием, гольмием и эрбием. В большинстве случаев для обособленных спектральных линий наблюдалась отчетливая картина (рис. 24), полностью соответствующая рассчитанной для центров, ориентированных вдоль осей  $C_3$ . В предыдущих параграфах мы отмечали, что этот же характер ориентации редкоземельных ионов в кристаллической решетке  $\text{CaF}_2$  вытекает из наблюдения азимутальных зависимостей поляризованной люминесценции и из пьезоспектроскопических исследований.

В работе <sup>81</sup> были получены также данные о природе элементарных осцилляторов, соответствующих отдельным спектральным линиям. В тех случаях, где имеется возможность сопоставления с данными, полученными другими методами, наблюдается полное согласие результатов.

К сожалению, это пока что единственная опубликованная работа, в которой явление магнитного расщепления спектральных линий было применено для исследования кубических кристаллов с АЦ. Имеются, впрочем, сведения <sup>82</sup> о наблюдении аналогичных явлений в  $\text{MgO—Cr}$ , однако подробные публикации отсутствуют.

Поскольку информация, получаемая в результате анализа картин магнитного расщепления, в значительной степени совпадает с информацией, извлекаемой из фотохимических исследований в поляризованной люминесценции и из картин расщепления при направленной упругой деформации, естественно возникает вопрос о сравнении этих методов. Если ограничения для фотохимического и поляризационно-люминесцентного методов, подкупающих своей простотой, связаны с наличием или отсутствием соответствующих явлений, то применение методов, опирающихся на тонкие спектроскопические исследования, связано с необходимостью наличия у исследуемых кристаллов достаточно узких спектральных линий, чувствительных к соответствующим внешним воздействиям.

Специфическим обстоятельством, ограничивающим возможности метода магнитного расщепления, следует считать недостаточность развитой в <sup>81</sup> теории. Так, в настоящее время не представляется возможным истолковать «аномальные» картины расщепления, наблюдаемые, например, для линий в спектре люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ . Не поддаются расшифровке также сложные картины расщепления, наблюдаемые в спектрах с большим числом близко расположенных линий. Здесь величины расщепления уровней, вызываемого внутрикристаллическим полем, сравнимы с расщеплением в магнитном поле. В связи с этим уже при сравнительно небольших внешних полях (5—10 кэ) картина расщепления становится чрезвычайно сложной. Очевидно, здесь имеет место явление, представляющее собой аналог известного явления Папена — Бака, наблюдаемого в тех случаях, когда магнитное расщепление уровней свободного атома (иона) становится сравнимым с мультиплетным расщеплением.

Усовершенствование теории должно существенно увеличить ценность исследования методом зеемановского расщепления скрытой анизотропии кубических кристаллов с АЦ, обладающих линейчатыми спектрами.

В связи с рассмотрением явления Зеемана следует упомянуть кратко о существовании другого, связанного с наложением магнитного поля неоптического метода изучения скрытой анизотропии кубических кристаллов, а именно электронного парамагнитного резонанса центров (ЭПР). С оптическими методами его роднит та специфика эффекта, которая возникает за счет анизотропии центров и которая весьма похожа на специфику оптических явлений в кристаллах с АЦ, в особенности на специфику явления Зеемана.

Как известно, для возникновения ЭПР необходимо, чтобы расщепление уровня в магнитном поле, появляющееся за счет действия поля на магнитный момент, было равно кванту энергии падающего высокочастотного излучения (условие резонанса) (см., например, <sup>83</sup>).

В анизотропных центрах фактор  $g$  спектроскопического расщепления, определяющий положение линии ЭПР, анизотропен, и поэтому положение линии ЭПР зависит от угла между осью центра и внешним магнитным полем  $H$ . Таким образом, в кубическом кристалле с АЦ спектр ЭПР должен состоять из нескольких линий, связанных с отдельными группами

центров, расположенными вдоль нескольких осей симметрии одного порядка и имеющими различную ориентацию относительно магнитного поля. При этом спектр ЭПР должен сильно зависеть от ориентации магнитного поля в кристалле. Изучение этой зависимости дает информацию об ориентировке центров в кристаллической решетке.

Особый интерес представляет изучение сверхтонкой структуры линий ЭПР центров, связанной со взаимодействием электронного магнитного момента с полем, создаваемым ядерными моментами. Исследование сверхтонкой структуры позволяет определить, с какими ядрами взаимодействует электрон центра, что прямо указывает на распределение  $\Psi$ -функции и, тем самым, на саму физическую природу центра.

К настоящему времени имеется большое число работ, в которых исследовался ЭПР различных примесных и собственных нарушений в кубических кристаллах и в которых, на основании наблюдения анизотропии спектров ЭПР, были получены данные об анизотропном характере этих центров или полей, действующих на них. Эти работы связаны, в основном, с ЭПР ионов группы железа и других групп с недостроенной электронной оболочкой (см., например, обзор Лоу<sup>84</sup>). Примером исследования методом ЭПР АЦ другого типа служат уже упоминавшиеся работы Кенцига с сотрудниками<sup>14,83a</sup>, где подробно исследовался ЭПР дырочных центров в щелочно-галогидных рентгенизованных кристаллах и разрешена сверхтонкая структура, в результате чего было установлено существование анизотропных дырочных центров различного типа, в том числе анизотропной автолокализованной дырки, ориентированной вдоль  $C_2$ .

ЭПР является мощным методом изучения структуры АЦ, как и других центров в кристаллах. Однако он пригоден, очевидно, только для центров, обладающих в основном состоянии нескомпенсированным магнитным моментом, и его применимость ограничена, кроме того, многими общими для ЭПР кристаллов обстоятельствами, связанными преимущественно с различными факторами, приводящими к уширению линий.

б) Влияние электрического поля на спектры анизотропных центров в кубических кристаллах. В качестве внешнего анизотропного воздействия на АЦ может быть использовано также однородное электрическое поле. В принципе оно будет вызывать различное смещение (расщепление) уровней АЦ, принадлежащих группам разной ориентации относительно поля, что внесет специфику в Штарк-эффект в спектрах АЦ, исследование которой, вообще говоря, может дать сведения о центрах, в частности об их симметрии. Важно отметить, что в отличие от других методов, определяющих только ориентировку АЦ, изучение Штарк-эффекта позволяет получить дополнительные данные о характере инверсионной симметрии центров<sup>23</sup>.

Как указывает известная квантовомеханическая теорема, у систем с центром инверсии невырожденные стационарные состояния не обладают постоянным электрическим дипольным моментом, и поэтому в спектрах должен наблюдаться относительно небольшой по величине квадратичный Штарк-эффект. В то же время состояния АЦ, лишенные инверсионной симметрии, имеют постоянный дипольный момент и должны обнаруживать значительно более сильный линейный Штарк-эффект. Это позволяет использовать изучение Штарк-эффекта АЦ для выяснения вопроса об их инверсионной симметрии.

В работе Оверхаузера и Рюхардта<sup>23</sup> по исследованию влияния электрического поля на спектры АЦ изучалась инверсионная симметрия  $M$ - и  $R$ -центров окраски в NaCl и KCl. Как было ранее убедительно показано в цитируемых выше работах по изучению анизотропного обесцвечивания  $M$ -центров в KCl<sup>30</sup> и их поляризованной люминесценции в LiF

и  $\text{NaF}$  <sup>53, 54</sup> и в  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  <sup>38</sup>, центры, ответственные за  $M$ -полосу, представляют собой анизотропные образования, ориентированные в решетке вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$ . Однако знание только направления ориентации не дает возможности выбора между несколькими вероятными моделями сложных центров, которые все имеют ось  $C_2$  в качестве выделенного направления (модели Зейтца для  $M$ -,  $R_1$ - и  $R_2$ -центров см. приведены рис. 2). Отличить эти центры в рамках опытов по поляризованной люминесценции или поляризованного обесцвечивания принципиально невозможно. Как видно из рис. 2, в то время как модели  $R$ -центров обладают центром инверсии, модели  $M$ -центра не имеют центра инверсии. Таким образом, опыт по исследованию характера Штарк-эффекта  $M$ -полосы может дать сведения об инверсионной симметрии соответствующего центра и тем самым позволить сделать выбор между его гипотетическими моделями.

Осью симметрии  $M$ -центра (модель Зейтца) является поворотная ось 2-го порядка, лежащая в плоскости тройки вакансий. Симметрия центра приводит к невырожденности всех его состояний, свойства которых были рассмотрены в ядре теоретических работ <sup>22</sup>. Как следует из них постоянный дипольный момент зейтцевского  $M$ -центра в основном и возбужденном состояниях направлен вдоль оси центра. Дипольный момент перехода в первое возбужденное состояние ориентирован в плоскости центра по направлению  $C_2$ , соединяющему две отрицательные вакансии.

Штарковское смещение в электрическом поле  $E$  частоты, соответствующей переходу отдельного центра из основного в первое возбужденное состояние, равно  $\omega = (\Delta\mu \cdot E_{\text{лок}})$ , где  $E_{\text{лок}} = \frac{\epsilon + 2}{3} E$ ,  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая постоянная,  $\Delta\mu$  — разность дипольных моментов основного и возбужденного состояний. Вычисление  $\Delta\mu$  с помощью  $\Psi$ -функций  $M$ -центра из теоретической работы <sup>22</sup> дает  $\Delta\mu = 5 \cdot 10^{-18}$  ед. CGSE, что для поля  $E \approx 3 \cdot 10^5$  в/см приводит к штарковскому сдвигу  $\omega \approx 8 \cdot 10^{-3}$  эв. К сожалению, возможность двоякого расположения  $M$ -центров вдоль одной оси  $\langle 110 \rangle$  приводит к тому, что смещения полос для этих двух центров всегда равны и противоположны по направлениям. Это в совокупности со значительной шириной полос приводит к компенсации линейного эффекта и дает лишь небольшое симметричное изменение формы полосы, связанной с центрами, ориентированными вдоль отдельной оси  $C_2$ . В работе <sup>23</sup> рассчитано общее изменение формы полосы поглощения, связанной со всеми  $6 \times 2$  группами центров, ориентированных вдоль 6 осей  $C_2$  при направлении поля вдоль  $\langle 100 \rangle$  и поперечном наблюдении спектра для случая лоренцевского контура. Результаты расчета показали, что в электрическом поле должно происходить симметричное уширение полосы и возникать дихроизм. При этом для относительной разности коэффициентов поглощения в состояниях поляризации параллельном ( $\mu_{\parallel}$ ) и перпендикулярном ( $\mu_{\perp}$ ) к внешнему полю было получено выражение

$$\frac{\mu_{\perp} - \mu_{\parallel}}{\mu} = \frac{1}{4} \left( \frac{\omega}{\Gamma} \right)^2,$$

где  $\Gamma$  — полуширина полосы. Для полуширины  $M$ -полосы  $\text{NaCl}$  при  $78^\circ \text{K}$  в  $0,05$  эв относительное изменение  $\frac{\Delta\mu}{\mu} \approx 6 \cdot 10^{-3}$ .

Для экспериментального исследования явления была использована весьма чувствительная методика, позволявшая измерять дихроизм с  $\frac{\Delta\mu}{\mu} \approx 3 \cdot 10^{-5}$ . В полях до  $3 \cdot 10^5$  в/см не было замечено никакого дихроизма  $M$ -полос в  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  и  $R_1$ - и  $R_2$ -полос в  $\text{KCl}$ . Таким образом, имеющийся дихроизм  $\frac{\Delta\mu}{\mu} \ll 3 \cdot 10^{-5}$ , т. е. по крайней мере в 200 раз меньше того эффекта,

который согласно расчету должен наблюдаться у  $M$ -центров. Отсюда получается верхний предел для постоянного дипольного момента центра в  $0,4 \cdot 10^{-18}$  CGSE. Никакого дихроизма не наблюдалось и в случае направления поля вдоль  $\langle 110 \rangle$ . Таким образом, результат исследования Штарк-эффекта  $M$ - и  $R$ -полос убедительно свидетельствует о наличии инверсионной симметрии у соответствующих центров в щелочно-галогидных кристаллах и заставляет отвергнуть модель Зейтца  $M$ -центра, как тройки вакансий, захватившей электрон, и предпочесть модель  $M$ -центра как пары  $F$ -центров ( $F_2$ -центр). Такая модель подтверждается наблюдаемым неучастием  $M$ -центров в диэлектрических потерях<sup>85</sup> и отсутствием магнитной восприимчивости<sup>86</sup> и ЭПР<sup>87</sup>  $M$ -центров, а также результатами исследования концентрационной зависимости относительной интенсивности  $F$ - и  $M$ -полос<sup>88</sup>.

Этот, пока единственный, пример экспериментального исследования Штарк-эффекта в спектрах АЦ кубических кристаллов демонстрирует возможность такого рода исследований для изучения свойств симметрии центров. В случае, когда возможна теоретическая оценка эффекта, даже отрицательный (в смысле обнаружения влияния поля) результат позволяет сделать важные заключения о структуре центров.

Таким образом, в настоящее время существует целый арсенал оптических методов исследования локальных анизотропных центров в кубической кристаллической решетке. Если не считать метода парамагнитного резонанса, то, пожалуй, можно утверждать, что оптические методы исследования центров являются единственными методами, в которых анизотропная природа центров проявляется самым непосредственным образом. Мы видели, что изучение различных оптических явлений, связанных с АЦ, дает прежде всего наиболее существенные сведения об их свойствах симметрии и ориентировке центров в решетке. Оптические методы позволяют, кроме того, определять тип оптических переходов или мультипольность соответствующих им осцилляторов. Получаемая информация включает также данные о характере взаимодействия центров с решеткой и ее колебаниями (из пьезоспектроскопического эффекта) и о взаимодействии АЦ со светом (фотохимические превращения). Исследования оптических явлений позволяют получать сведения и о свойствах переориентации центров, а также о взаимодействии между собой центров различного типа.

Выявление скрытой оптической анизотропии кубических кристаллов с анизотропными центрами дает, таким образом, многообразную информацию об этих центрах, позволяющую делать выводы о природе и структуре центров. Следует отметить, вместе с тем, то очевидное обстоятельство, что для полного решения проблем, связанных с природой локальных центров в кристаллах, изучение оптических характеристик должно неизбежно дополняться изучением других свойств. Очень существенно при этом установление корреляции физических свойств кристаллов с физико-химическими условиями образования в них локальных центров.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Seitz, Revs. Mod. Phys. 18, 384 (1946); 26, 7 (1954).
2. D. Saint-James, J. phys. et radium 18, 260 (1957) (см. перевод в сб. «Центры окраски», М., ИЛ, 1958).
- 2а. H. Pick, Z. Phys. 159, 69 (1960).
- 2б. J. Varley, J. Nucl. Energ. 1, 130 (1954) (см. перевод в сб. «Центры окраски», М., ИЛ, 1958).
- 2 в. W. A. Runckman, Br. J. Appl. Phys., Suppl. № 4, 78 (1955).



3. A. Rees, Chemistry of the Defect Solid State, 1954 (см. перевод: А. Риз «Химия кристаллов с дефектами», М., ИЛ, 1956).
4. F. Seitz, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, J. Wiley and Sons, N.Y., 1952
5. F. Seitz, Phys. Rev. 83, 134 (1951).
6. П. П. Феофилов, Опт. и спектр. 7, 842 (1959); 11, вып. 3 (1961); 8, 824 (1960); Л. М. Беляев, Г. Ф. Добрянский, П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 548 (1961).
- 6a. W. Känzig, M. H. Cohen, Phys. Rev. Lett. 3, 509 (1959).
7. И. В. Степанов и П. П. Феофилов, ДАН СССР 108, 615 (1956).
8. H. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. A161, 220 (1937); A164, 177 (1938).
9. F. Seitz, J. Chem. Phys. 6, 150 (1938).
10. U. Örik, M. Pryce, Proc. Roy. Soc. A238, 425 (1957).
11. Н. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР № 12, 20 (1960); № 17, 3 (1961); Опт. и спектр. 9, 615 (1960); Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 533 (1961).
12. D. L. Dexter, Nuovo cimento, Suppl. 7, 245 (1958).
13. H. Kamimura, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 14, 1612 (1959).
14. T. Castner, W. Känzig, J. Phys. Chem. Sol. 3, 178, 1957.
15. G. D. Watkins, J. W. Corbett, Phys. Rev. 121, 1001 (1961).
16. Сб. статей «Физические основы фотографической чувствительности», М., ИЛ, 1953.
17. R. G. Breckenridge, в сб. «Imperfections in Nearly Perfect crystals», N.Y., 1952.
18. См., например, Материалы совещаний (I и II) по физике щелочно-галогидных кристаллов.
19. П. П. Феофилов, Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, М., Физматгиз, 1959; P. P. Feofilov, Physical Basis of Polarized Emission, Cons. Bureau, N. Y., 1961.
20. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., Гостехиздат, 1953.
21. В. Л. Винецкий, М. Ф. Дейген, Опт. и спектр. 4, 60 (1958).
22. B. Gougar, P. Luke, Phys. Rev. 107, 960 (1957); 108, 1647 (1957).
23. A. W. Overhauser, H. Rüchardt, Phys. Rev. 112, 722 (1958).
24. В. Л. Винецкий, Опт. и спектр. 9, 64 (1960).
25. H. A. Lorentz, Verh. Akad. Wet. Amsterdam, 18 (1879).
26. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 34, 1593 (1958); В. Л. Гинзбург, А. А. Рухадзе, В. П. Силин, Физ. тв. тела 3, 1835 (1961).
27. K. H. Hellwege, Z. Phys. 129, 626 (1951).
28. С. И. Пекар, Б. Е. Цеквава, ФТТ 2, 261 (1960); Б. Е. Цеквава, Физ. тв. тела 2, 482 (1960); 3, 1164 (1961).
29. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, ФТТ 2, 379 (1960); ДАН СССР 132, 98 (1960); 139, 75 (1961).
- 29a. S. Nikitine, Compt. rend. 213, 32 (1943); 216, 730, 758 (1943)
30. M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan 7, 107 (1952).
31. П. П. Феофилов, ДАН СССР 98, 949 (1954).
32. П. А. Хелленурме, Опт. и спектр. 8, 729 (1960).
33. В. В. Антонов-Романовский, J. phys. et radium 17, 661 (1956).
34. W. Compton, C. Klick, Phys. Rev. 110, 349 (1958).
35. T. Ishii, T. Tomiki, M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan 14, 1415 (1959); 13, 1411 (1958).
36. О. А. Шмит, Изв. АН, сер. физ. 20, 492 (1956); Опт. и спектр. 2, 755 (1957).
37. C. Doorn, Y. Haven, Phys. Rev. 100, 753 (1955).
38. Van Doorn, Philips. Res. Repts. 12, 309 (1957).
39. G. Kuwabara, A. Misu, J. Phys. Soc. Japan 13, 1038 (1958).
40. G. Kuwabara, A. Misu, J. Phys. Soc. Japan 13, 1067 (1958).
- 40a. F. Ohamoto, Phys. Rev. 124, 1090 (1961).
41. Л. К. Янсон, О. А. Шмит, Уч. зап. Латв. гос. ун-та 8, № 2, 141 (1956).
42. H. Kanazaki, Phys. Rev. 110, 1063 (1958).
43. А. А. Шаталов, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1324 (1958); В. М. Безручко, А. А. Шаталов, Докл. на II Совещании по физике щелочно-галогидных кристаллов, Рига, 1961.
44. K. Fukuda, A. Okuda, Y. Ushida, J. Phys. Soc. Japan 15, 538 (1960).
- 44a. F. Seitz, Phys. Rev. Lett. 7, 282 (1961).
45. J. Lambé, E. West, Phys. Rev. 108, 634 (1957).
- 45a. N. Nishimaki, K. Kojima, T. Kojima, J. Phys. Soc. Japan 16, 576 (1960).
- 45b. F. Lüty, Z. Phys. 165, 17 (1961).
46. C. Delbecq, B. Smaller, P. Yuster, Phys. Rev. 111, 1235 (1958).
47. C. Delbecq, W. Hayes, P. Yuster, Phys. Rev. 121, 1043 (1961).
48. A. Halperin, N. Lewis, Phys. Rev. 119, 510 (1960).
49. G. Remaut, W. Dekeyser, Physica 24, 20 (1958).

50. M. Ishiguro, E. Sugioka, N. Takeuchi, J. Phys. Soc. Japan 15, 1302 (1960).
  51. M. Ishiguro, N. Takeuchi, J. Phys. Soc. Japan 15, 1871 (1960).
  52. П. П. Феофилов, УФН 58, 69 (1956).
  53. П. П. Феофилов, ДАН СССР 92, 545, 743 (1953).
  54. П. П. Феофилов, ЖЭТФ 26, 609 (1954).
  55. J. Lambe, W. D. Compton, Phys. Rev. 106, 684 (1957).
  56. W. D. Compton, C. Klick, Phys. Rev. 112, 1620 (1958).
  57. П. П. Феофилов, Опт. и спектр. 6, 426 (1959).
  58. C. Delbecq, P. Pringsheim, J. Chem. Phys. 21, 794 (1953); P. Pringsheim, Z. Phys. 136, 573 (1954).
  59. А. А. Каплянский, Опт. и спектр. 6, 424 (1959).
  60. П. П. Феофилов, ДАН СССР 99, 731 (1954).
  61. П. П. Феофилов, Опт. и спектр. 1, 952 (1956).
  62. Л. И. Тарасова, П. П. Феофилов, Опт. и спектр. 4, 696 (1958).
  63. C. Klick, W. D. Compton, J. Phys. Chem. Sol. 7, 170 (1958).
  64. С. Г. Зазубович, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР № 14, 261 (1961); Ч. Б. Лущик, Н. Е. Лущик, С. Г. Зазубович, Р. И. Гиндина, Тр. ИФА АН ЭССР, № 17, 38 (1961).
  65. E. J. West, W. D. Compton, Phys. Rev. 108, 576 (1957).
  66. H. Pick, Ann. Phys. 35, 73 (1939); Z. Phys. 114, 127 (1939).
  67. Л. А. Алексеева, Ю. Р. Закис, О. А. Шмит, Тезисы докладов на II Совещании по физике щелочно-галлоидных кристаллов, Рига, 1961.
  68. R. J. Elliott, J. G. Matthews, E. W. Mitchell, Philos. Mag. 3, 360 (1958).
  69. С. И. Вавилов, ЖЭТФ 10, 1363 (1956).
  70. П. П. Феофилов, Опт. и спектр. 1, 131 (1956).
  71. Г. А. Тищенко, П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 482 (1956).
  72. П. П. Феофилов, ДАН СССР 99, 975 (1954).
  73. А. А. Каплянский, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 20 (1961).
  74. А. А. Каплянский, Proc. Internat. Conf. Semiconductors, Prague, 1961, стр. 356.
  75. А. А. Каплянский, Опт. и спектр. 7, 677 (1959).
  76. А. А. Каплянский, Опт. и спектр. 10, 165 (1961).
  77. А. А. Каплянский, Опт. и спектр. 7, 683 (1959).
  78. А. А. Каплянский, Н. А. Москвин, А. К. Пржевуцкий, Опт. и спектр. 10, 368 (1961).
  79. А. А. Каплянский, Н. А. Москвин, Опт. и спектр. 13, вып. 1 (1962).
  80. J. Corbett, G. Watkins, J. Chem. Phys. Sol. 20, 319 (1961).
  81. В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, Опт. и спектр. 4, 602 (1958).
  82. S. Sugano, A. Sawlow, F. Varsanyi, Phys. Rev. 120, 2045 (1960).
  83. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, М., Физматгиз, 1961.
  - 83a. W. Känzig, J. Phys. Chem. Sol. 17, 88 (1960).
  84. W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Suppl. 2, 1960.
  85. G. Jacobs, J. Chem. Phys. 27, 217 (1957).
  86. E. Sonder, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 114 (1961).
  87. W. C. Holton, H. Blum, C. P. Slichter, Phys. Rev. Lett. 5, 197 (1960).
  88. D. J. Faraday, H. Rabin, W. D. Compton, Phys. Rev. Lett. 7, 17 (1961).
-