

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕНТРОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ И ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ LiF—OH И LiF—OH, Mg

Л. И. Брюквина, В. М. Хулугуров

В настоящей работе изучались послерадиационные преобразования центров окраски и молекулярных центров (МЦ) в кристаллах LiF—OH и LiF—OH, Mg.

Наибольший интерес для нас представляли F_2^+ -центры и роль водородных дефектов в процессе их образования и стабилизации.

Спектры поглощения в видимой и ИК областях измерялись на спектрометре Beckman UV-2400 и ИК спектрофотометре UR-20. По результатам

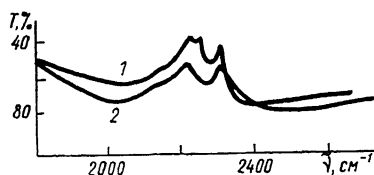


Рис. 1. ИК спектры кристалла LiF—OH, облученного γ -излучением Co^{60} до дозы $1.3 \cdot 10^7$ P при $T=80$ K, измеренные сразу после облучения (1), через сутки после облучения (2).

Температура измерения 300 K.

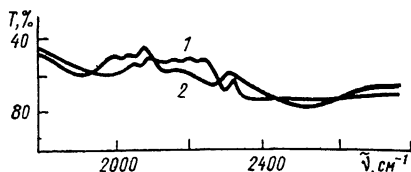


Рис. 2. ИК спектры кристалла LiF—OH, Mg, облученного γ -излучением Co^{60} до дозы $1.3 \cdot 10^7$ P при $T=80$ K, измеренные сразу после облучения (1), через сутки после облучения (2).

Температура измерения 300 K.

измерений при $T=300$ K сразу после облучения при азотной температуре в кристаллах LiF—OH и LiF—OH, Mg в области F_2^+ -центров ($\lambda=600\div 700$ нм) отсутствует какое-либо поглощение. В то же время в ИК спектре ($\tilde{\nu}=1900\div 2350$ см $^{-1}$) появился ряд полос поглощения. В LiF—OH наблюдаются полосы с максимумами при $\tilde{\nu}_1=2225$, $\tilde{\nu}_2=2245$, $\tilde{\nu}_3=2300$ см $^{-1}$ (рис. 1, 1); в LiF—OH, Mg — при $\tilde{\nu}_1=2000$, $\tilde{\nu}_2=2045$, $\tilde{\nu}_3=2080$, $\tilde{\nu}_4=2160$, $\tilde{\nu}_5=2200$, $\tilde{\nu}_6=2300$ см $^{-1}$ (рис. 2, 1).

Через 1 ч после облучения в обоих кристаллах произошло накопление так называемых «нестабильных» F_2^+ -центров с $\lambda_m=646$ нм ($K_{F_2^+} \approx 15$ см $^{-1}$). В ИК спектре некоторые полосы исчезли.

К тому моменту, когда произошло полное разрушение нестабильных (примерно через сутки) и началось накопление стабильных F_2^+ -центров ($\lambda_m=600$ нм), ИК спектры имели вид, представленный на рис. 1, 2 (кривые 2).

Примерно через 2 месяца, когда концентрация стабильных F_2^+ -центров достигла максимального значения, ИК спектры обоих кристаллов остались теми же, что и на рис. 1, 2 (кривые 2).

Через год, когда концентрация стабильных F_2^+ -центров сохранилась приблизительно на том же уровне, из ИК спектров LiF—OH и LiF—OH, Mg исчезла полоса при $\tilde{\nu}=2300$ см $^{-1}$, остальные ИК полосы остались без изменения, если не считать небольшого уменьшения интенсивности.

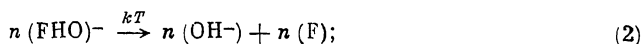
В [1, 2] полосы поглощения в области 1900—2225 см $^{-1}$ идентифицируются как принадлежащие U_1 -центрам. Самыми нестабильными по результатам исследований [2] оказались центры с полосой поглощения при $\tilde{\nu}=2300$ см $^{-1}$, идентифицированные как U_1 -центры, в ближайшем соседстве с которыми находится анионная вакансия. Однако результаты нашей работы показывают, что центры с полосой при $\tilde{\nu}=2300$ см $^{-1}$ являются более стабильными, чем ряд центров, имеющих более коротковолновое поглощение. Особенностью полосы при $\tilde{\nu}=2300$ см $^{-1}$ является то, что она принадлежит центру, не зависящему от дополнительно введенного актива-

тора. Стабильность такого центра обусловлена собственными, а не примесными дефектами облученной матрицы LiF. Стабилизация центров с полосой при $\tilde{\nu}=2300 \text{ см}^{-1}$ анионной вакансией маловероятна, так как в этом случае они должны исчезнуть одними из первых в процессе отжига по реакции (1) [3]

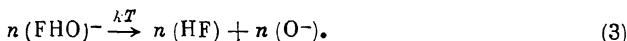


Однако нами установлена их стабильность в течение года.

В [4, 5] высказывается альтернативная точка зрения о принадлежности полос при $\tilde{\nu}=1900-2300 \text{ см}^{-1}$ молекулярным комплексам (МК)⁻ с водородной связью (*H*-связью). Как нами уже указывалось [4], поглощение в области $1900-2300 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено валентными колебаниями МК с сильной *H*-связью типа (FHO)⁻. Вероятнее всего предположить, что разрушение МК с *H*-связью типа (FHO)⁻ в облученных при 80 К кристаллах в течение отжига при комнатной температуре может происходить двумя путями: 1) с распадом на первичные дефекты, такие как OH⁻, и дырочные центры типа F₂⁻, которые в свою очередь ассоциируются в более крупные агрегаты из атомов фтора:



2) с распадом комплексов на молекулы HF и агрегатные кислородные дефекты:



Возможность протекания подобных реакций подтверждается тем, что нами наблюдались образовавшиеся продукты, такие как ионы OH⁻, молекулы HF. Образование агрегатов атомов галоида (в том числе и фтора) в процессе отжига рассматривается, например, в [6].

Следует отметить, что отжиг МЦ с полосами поглощения при $\tilde{\nu}=1900-2300 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от времени происходит антисимбатно по сравнению с разрушением нестабильных и созданием стабильных F₂⁺-центров. Это приводит к предположению, что данные центры не принимают участия в процессе разрушения нестабильных и образования стабильных F₂⁺-центров.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Akhvlediani Z. G., Berg G. // Cryst. Latt. Def. 1980. V. 8. N 4. P. 167—175.
- [2] Златов Б., Георгиев Г. // Годичник ВТУЗ. Физика. 1973. Т. 1. С. 131—140.
- [3] Fritz V. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. N 4. P. 375—394.
- [4] Брюквина Л. И. // Изв. вузов, физика. 1988. Т. 31. № 9. С. 101—103.
- [5] Алексеев П. Д., Веяева В. К., Маров И. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 308—311.
- [6] Catlow C. R. A., Diller K. M., Hobbs L. W. // Phil. Mag. A. 1980. V. 42. N 2. P. 123—150.

Иркутский государственный университет
НИИ прикладной физики
Иркутск

Поступило в Редакцию
23 мая 1989 г.
В окончательной редакции
28 июня 1989 г.