

нии на склоне полосы поглощения, принадлежащей метильной группе. Анализ спектра показывает, что все β -протоны метиленовых групп в радикале (3) являются магнитно неэквивалентными. Кроме того, можно полагать, что радикал (3) в ПП стабилизируется в двух конформациях. При этом обе конформации радикала отличаются от конформации исходной макромолекулы, образующей спираль типа Z_1 , а изменение углов внутреннего вращения достигает $12 \div 25^\circ$.

В спектре концевой радикала (4) в облученном ПММА наблюдалась интенсивная линия, принадлежащая протонам метильной группы. Более слабое поглощение в области $60 \div 70$ МГц в соответствии с данными по ЭПР спектроскопии [4] следует отнести к β -протонам метиленовой группы радикала.

Линии ДЭЯР от β -протонов в облученных полимерах оказались значительно более широкими ($1.5 \div 5$ МГц), чем в монокристаллах органических соединений (0.1 МГц [1]), что обусловлено проявлением анизотропии СТВ, а также вариацией углов внутреннего вращения в радикалах.

Поглощение от α -протона в радикале (1) надежно зарегистрировать не удалось. В спектре ДЭЯР радикала (2) поглощение от α -протона обнаруживается в области частот с максимумом на 74 МГц. В этом спектре имеется также линия в районе 62 МГц, которую предположительно можно отнести к протону атома водорода, связанного с атомом азота.

Поглощение, наблюдаемое в области свободного ЯМР, имеет подструктуру, которая отчетливо проявляется при исследовании ориентированных образцов. Существенный вклад в это поглощение наряду с протонами соседних молекул могут вносить удаленные протоны свободных радикалов, находящиеся в γ - или δ -положениях к неспаренному электрону.

Л и т е р а т у р а

- [1] Multiple Electron Resonance Spectroscopy. Ed. by M. M. Dorio, J. H. Freed. N. Y.—London: Plenum Press, 1979. 572 p.
[2] Cook R. I. J. Sci. Instr., 1966, vol. 43, p. 548—553.
[3] Heller H., Mc. Connel H. M. J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, N 5, p. 1535—1539.
[4] Пшежецкий С. Я. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.

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

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.

УДК 535.33 : 548.0

Физика твердого тела, том 30, в. 6, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 6, 1988

РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛЕ $LiLuF_4$

М. В. Никанович, А. П. Шкадаревич, Ю. С. Типенко,
С. В. Никитин, Н. И. Силкин, Д. С. Умрейко

Радиационные дефекты в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита, создаваемые различными видами излучений, исследовались в ряде работ [1-3]. Однако достоверная идентификация образующихся центров окраски (ЦО) до сих пор отсутствует.

В настоящей работе впервые сообщается о радиационных ЦО в кристалле $LiLuF_4$ и приводятся их спектрально-люминесцентные и кинетические характеристики. Эти результаты представляют самостоятельный интерес для оценки свойств кристаллической матрицы, а также должны,

на наш взгляд, способствовать установлению природы ЦО в изучаемом классе кристаллов.

Для исследований использовались номинально чистые кристаллы LiLuF_4 , выращенные по методу Стокбаргера в инертной атмосфере. Содержание примесей контролировалось спектральным и активационным методами и не превышало 10^{-3} м%. Облучение γ -радиацией (источник Co^{60} , мощность около 10 МР/ч) проведено при 325 К различными дозами. Образцы кристаллов приобретали зеленую окраску.

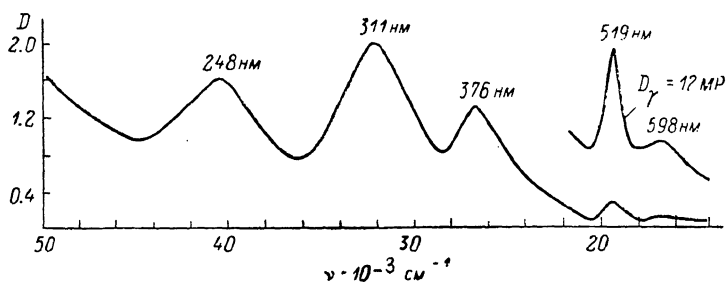


Рис. 1. Спектр электронного поглощения γ -облученного кристалла LiLuF_4 .

Спектры электронного поглощения регистрировались на спектрофотометре Spesord M-40 при комнатной температуре ($T_{\text{к}}$). Люминесценция образцов и спектры возбуждения свечения при $T_{\text{к}}$ записывались на спектрофлуориметрах Fica 55 M и Fluorolog, в которых предусмотрена коррекция спектров. Кинетика люминесценции анализировалась с помощью наносекундного флуориметра PRA. Для спектральных исследований использовались неориентированные образцы с плоскопараллельными гранями.

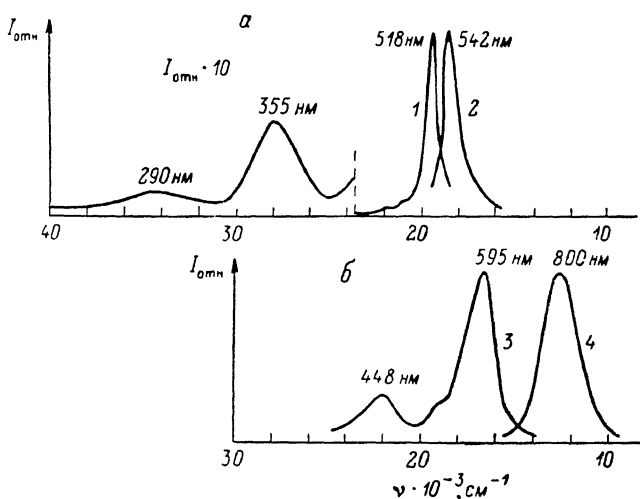


Рис. 2. а, б — спектры возбуждения (1, 3) и люминесценции (2, 4) центров окраски в кристалле LiLuF_4 .

1 — $\lambda_{\text{рег}} = 542$ нм, 2 — $\lambda_{\text{возб}} = 518$ нм, 3 — $\lambda_{\text{рег}} = 800$ нм, 4 — $\lambda_{\text{возб}} = 595$ нм.

Спектр поглощения в естественном свете облученного дозой 6 МР кристалла LiLuF_4 приведен на рис. 1. Положение максимумов полос наведенного поглощения и полуширины полос (в скобках), определенные из спектра, следующие: 248 ± 2 нм (0.60 ± 0.05 эВ), 311 ± 2 (0.77 ± 0.05), 376 ± 0.5 (0.43 ± 0.02), 518.7 ± 0.5 (0.26 ± 0.01), 598 ± 0.5 (0.12 ± 0.01). Следует отметить также резкое возрастание диффузного поглощения в УФ области, особенно заметного для более высоких доз облучения.

Сравнительный анализ положения полос и распределения пиковых интенсивностей в спектре кристалла LiLuF_4 и данных по поглощению ЦО номинально чистых и примесных кристаллов LiYF_4 [2] позволяет предполагать наличие «универсальных» полос в LiLuF_4 как следствие аналогии в механизмах радиационного дефектообразования двух родственных кристаллических матриц. Наблюдающееся смещение максимумов полос в коротковолновую область (на 30—100 нм) следует, очевидно, объяснить некоторым «сжатием» элементарной ячейки кристалла ввиду меньшего ионного радиуса Lu^{3+} по сравнению с Y^{3+} в LiYF_4 .

Для облученных кристаллов LiLuF_4 характерна интенсивная люминесценция в полосе с максимумом при 542 нм. Полуширина полосы около 40 нм. Спектр возбуждения данного свечения содержит три полосы: основную — при 518 нм и два слабых спутника при 290 и 355 нм (рис. 2, а). Стоксов сдвиг характеризуется небольшим значением, около 22 нм. Необходимо отметить, что только длинноволновой полосе возбуждения имеется аналог по положению в спектре поглощения. Не коррелируют практически полностью и относительные интенсивности полос в этих спектрах.

Возбуждение светом в самой длинноволновой полосе наведенного поглощения выявило еще одну полосу люминесценции с максимумом ~800 нм и полушириной около 180 нм. Полный спектр возбуждения состоит из двух хорошо разрешенных полос при 448 и 595 нм. Положение третьей полосы можно указать лишь приблизительно (~520 нм) вследствие перекрытия контуров (рис. 2, б). Стоксов сдвиг для этой люминесцентной полосы составляет около 200 нм, что может указывать на более существенное электрон-фононное взаимодействие в обуславливающем ее ЦО.

Измеренная кинетика затухания люминесценции в двух упомянутых выше полосах характеризуется элементарными экспонентами с временами: $\tau_{542}=15$ нс и $\tau_{800}=65$ нс. Длительность люминесценции практически не зависит от температуры (10—300 К). Установлено также, что при возбуждении в полосу 518 нм для люминесценции с $\lambda_{\text{max}}=800$ нм имеется период разгорания, наличие которого свидетельствует о существовании процесса переноса энергии возбуждения между ЦО.

Предварительная интерпретация результатов настоящего исследования, основанная главным образом на аналогии проявления спектроскопических свойств центров окраски в кристаллах LiLuF_4 и LiYF_4 и данных работы [4], может быть предложена следующей (в скобках указаны значения для LiYF_4): полоса 248 нм (282) обусловлена F-центрами; полосы при 311 (340) и 376 (430) нм принадлежат структурно-различающимся дырочным центрам; полосы, наблюдаемые при 518 (636) и 598 нм, обусловлены структурно-различающимися F_2 -центрами.

Данные о накоплении, термо- и фотостабильности ЦО в кристалле LiLuF_4 будут сообщены позже.

Л и т е р а т у р а

- [1] Renfro G. M., Halliburton L. E., Sibley W. A., Belt R. F. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980, vol. 13, N 9, p. 1941—1950.
- [2] Morato S. P., Macedo T. C. A. Rad. Effects, 1983, vol. 72, N 2, p. 229—235.
- [3] Тавшунский Г., Хабибулаев П. К., Халиков О. Т., Сейранян К. Б. ЖТФ, 1983, т. 53, № 3, с. 803—805.
- [4] Абдулсабиров Р. С., Кораблева С. Л., Иканович М. В., Типенко Ю. С. и др. VI Всесоюз. конф. по радиац. физике и химии ионных кристаллов. Тез. докл., ч. 1. Рига: Изд-во ИФ АН ЛатвССР, 1986. 211 с.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
НИИ прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко
Минск

Поступило в Редакцию
12 января 1988 г.