

Образование стабилизированных F_2^+ -центров в окрашенных кристаллах LiF под действием внешних полей

© М.Г. Абрамишвили*, З.Г. Ахвледзиани, Т.Л. Калабегишвили, В.Г. Квачадзе*, З.К. Саралидзе

Институт физики Академии наук Грузии,
380077 Тбилиси, Грузия

* Научно-исследовательский институт автоматических систем "Схиви",
380082 Тбилиси, Грузия

e-mail: tlk@physics.iberiapac.ge

(Поступила в Редакцию 9 декабря 1997 г.

В окончательной редакции 16 апреля 1998 г.)

Исследован эффект получения термически устойчивых при комнатной температуре комплексов с F_2^+ -центрами в радиационно-окрашенных кристаллах LiF под совместным влиянием различных полей. Время полураспада указанных лазерных центров, созданных, в частности, жестким УФ-излучением и ударной волной, возросло почти на два порядка.

Окрашенные щелочно-галоидные кристаллы, в частности LiF с F_2^+ -центрами, широко используются для создания перестраиваемых лазеров на центрах окраски [1,2]. Основным недостатком этих центров является их низкая термическая устойчивость. При комнатной температуре время полураспада этих центров не превышает 12 h. В повышении термической стойкости F_2^+ -центров важную роль играют примесные ионы двухвалентного металла или продукты распада гидроксила [3,4], которые наряду с образованием устойчивых электронных ловушек и дополнительных анионных вакансий стимулируют появление по соседству с F_2^+ -центрами различных возмущающих дефектов.

Одним из способов получения стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров является облучение кристаллов с достаточно высокой концентрацией гидроксильных ионов (> 50 ppm) [3–5]. При больших дозах облучения, достигая почти полного радиолиза OH^- -ионов, можно получить значительную концентрацию стабилизированных кислородными ионами F_2^+ -центров.

Следует, однако, учитывать, что большие дозы облучения (особенно реакторного), равно как и большие концентрации примесей, могут приводить к нежелательным эффектам, ухудшающим генерационные характеристики активных центров. Известно, например, что энергетические характеристики лазеров со стабилизированными центрами пока хуже, чем с неустойчивыми: одной из причин этого факта может быть сильное искажение решетки за счет высокого содержания примеси или воздействия радиации. Поэтому при стремлении получить высокие концентрации стабильных F_2^+ -центров следует стараться минимально возмущать решетку, чтобы избежать вредных побочных эффектов.

В [6,7] был предложен новый способ получения стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров в кристаллах LiF, не требующий предварительного их легирования стабилизирующими примесными ионами: монокристаллы фторида лития предварительно нагружались в области предела текучести и в нагруженном состоянии

облучались потоком гамма-лучей. Несмотря на то что и в этом случае, как в [3,4], увеличение термической устойчивости центра связывается с ассоциацией F_2^+ -центра с двухзарядным кислородным ионом, достоинством данного метода является то, что достаточны сравнительно малые концентрации гидроксильных ионов (< 10 ppm) и малые дозы γ -облучения (0.5 Mrad).¹ Это почти идеальные условия для создания стабильного активного элемента на базе щелочно-галоидного кристалла. Тем более что совместное воздействие радиации и механического напряжения значительно увеличивает стойкость кристаллов LiF к мощному лазерному излучению.

Известно, что один из механизмов создания F_2^+ -центров заключается в двухступенчатой ионизации F_2 -центров ($F_2 + h\nu \rightarrow F_2^* + h\nu \rightarrow F_2^+ + e$). Обычно это достигается воздействием УФ-излучения на предварительно окрашенные кристаллы LiF. Однако одного лишь УФ-излучения недостаточно для получения термически устойчивых F_2^+ -центров.

В настоящей работе показано, что создание стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров в предварительно радиационно-окрашенных кристаллах, облученных в реакторе дозами, при которых еще не образуется (в наблюдаемом количестве) ни F_2^+ -центров, ни их стабилизированных комплексов, возможно при совместном воздействии УФ-излучения с импульсным электрическим полем или ударной волной.

Исследование такого комплексного воздействия представляет интерес не только с точки зрения поиска новых возможностей эффективного увеличения термической стабильности F_2^+ -центров, но и с точки зрения выявления особенностей процессов, приводящих к образованию стабильных конфигураций F_2^+ -центров при радиационном окрашивании напряженных кристаллов уже при "обратных" процессах — процессах обесцвечивания и распада сложных комплексов на более простые образования.

¹ Ряд характерных кривых из этой группы результатов опубликован недавно в [8].

1. Эксперимент

Исследуемые кристаллы были разделены на две основные группы, которые соответственно подвергались 1) совместному воздействию УФ-излучения и импульсного электрического поля; 2) воздействию жесткого импульсного УФ-излучения, сопровождаемого ударной волной.

Монокристаллический блок фторида лития изотермически отжигался при температуре не менее 700°C в течение 3 h с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Из указанного блока по плоскостям спайности $\{100\}$ были выколоты образцы размером $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$, которые вновь отжигались в тех же условиях, что и выше, и затем облучались в свободном состоянии в канале реактора ИРТ-М Института физики АН Грузии. Дифференциальный поток тепловых нейтронов, падающих на кристалл, составлял $(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, интегральная доза — $2.4 \cdot 10^{14} \text{ n/cm}^2$. После спада наведенной радиации были измерены спектры поглощения, в которых наряду с F -полосой (250 nm) наблюдалась также интенсивная F_2 -полоса (450 nm). Разброс значений концентраций F - и F_2 -центров для образцов, выколотых из одного и того же монокристаллического слитка и подвергнутых одинаковым воздействиям радиации, был порядка 3 и 5% соответственно.

Общее количество некоторых неконтролируемых примесных ионов двухвалентного металла (Au, Sb, Fe, Zn, Co, Ni, Sc) в кристалле не превышало нескольких ppm (метод активационного анализа). Здесь основная доля приходится на ионы никеля. Количество двухвалентных ионов магния, которые наиболее легко встраиваются в решетку LiF, по нашим оценкам должно быть около 10 ppm. Концентрация же одиночных ионов гидроксидов, оцененная по спектрам инфракрасного поглощения (полоса 3720 cm^{-1}), была порядка 100 ppm. Кроме указанной полосы наблюдались также полосы 3635 , 3650 и 3670 cm^{-1} (металл-гидроксильные комплексы). После облучения интенсивности всех этих полос уменьшались. Вместе с тем появлялась полоса 1970 cm^{-1} , которая обусловлена междуузельными ионами водорода [9].

Поглощения в видимой и инфракрасной областях спектра измерялись при комнатной температуре на спектрофотометрах СФ-26 и Specord 75 IR соответственно. УФ-облучение осуществлялось ртутно-кварцевой лампой высокого давления типа ДРШ-250. Частота следования импульсов электрического поля составляла 100 Hz, длительность — 200 ns, величина импульса — 20 kV.

Обработка окрашенных кристаллов LiF жестким импульсным УФ-излучением и ударной волной проводилась на установке, в которой в качестве источника УФ-излучения и ударных волн использовался скользящий разряд на поверхности диэлектрика (модификация "плазменного плато") [10]. Исследуемый интервал напряжений разряда — 10–30 kV (15 kV — порог возникновения ударной волны в данной установке).

2. Результаты

1) УФ-излучение и импульсное электрическое поле. При раздельном воздействии УФ-излучением и импульсным электрическим полем на радиационно-окрашенные кристаллы LiF в обоих случаях возникает F_2^+ -полоса почти одинаковой интенсивности с максимумом поглощения около 645 nm. В результате УФ-облучения наблюдается постепенное понижение F_2 -полосы (результат ионизации). Концентрация F_2 -центров ($5.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) за полное время облучения уменьшилась на 20%. При воздействии же импульсным электрическим полем изменения концентрации F_2 -центров не было обнаружено. Это свидетельствует о том, что в этом случае образование F_2^+ -центров является результатом механизма, не включающего в себя ионизацию F_2 -центров (см. раздел 3). Несмотря на это различие, спектры поглощения в области расположения F_2^+ -полосы почти полностью повторяют друг друга. Поэтому для иллюстрации приводим только спектры оптического поглощения (500–1000 nm) для случая импульсного электрического поля (рис. 1). На этом рисунке кривая 1 представляет собой спектр оптического поглощения окрашенного кристалла до, а кривая 2 после воздействия импульсного электрического поля. Воздействие на кристалл УФ-излучением и импульсным электрическим полем осуществлялось в несколько этапов. После каждого этапа измерялись спектры оптического поглощения. Из сложных спектров выделялись F_2^+ -полосы (в случае кристаллов LiF они наиболее близки к гауссиану [11]), и по площади этих кривых определялись концентрации созданных F_2^+ -центров (погрешность $\sim 15\%$) (табл. 1).

Полученные величины, по существу, одного и того же масштаба. Уже на первом этапе воздействий накопление указанных центров окраски достигает насыщения. Последующие небольшие изменения концентрации в одну или другую сторону можно объяснить как результат случайного наложения процессов частичного обесцвечивания

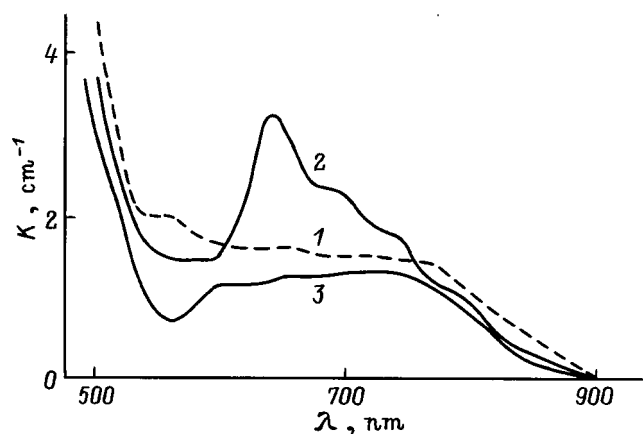


Рис. 1. Спектры оптического поглощения окрашенных кристаллов LiF до (1) и после (2) воздействия импульсным электрическим полем и после последующего двухнедельного хранения в темноте при комнатной температуре (3).

Таблица 1. Концентрации F_2^+ -центров в окрашенных кристаллах LiF на различных этапах соответствующих воздействий

№ п/п	Длительность этапа, h	После УФ-облучения, 10^{16} cm^{-3}	После действия электрического поля, 10^{16} cm^{-3}
1	1.5	4.0	3.7
2	2.0	3.3	3.2
3	3.0	3.2	4.1
4	5.0	4.8	3.5

и восстановления исследуемых центров при повторных воздействиях. В случае воздействия электрическим полем появляется небольшой, но ярко выраженный пик при 380 nm, который соответствует $F_3(R_2)$ -центрам. Этот пик наблюдается и в дальнейшем до слияния с F_2 -полосой, вызывая ее уширение в коротковолновую сторону спектра. Для кристаллов, подвергшихся УФ-облучению, указанный пик проявляется после последнего, четвертого, этапа воздействия.

В обоих случаях одинаково малой оказалась термическая устойчивость F_2^+ -полосы: спектры оптического поглощения исследуемых кристаллов после их двухнедельного хранения в темноте при комнатной температуре (кривая 3) близки к спектрам исходных окрашенных кристаллов (кривая 1).

Совместное воздействие УФ-излучения и импульсного электрического поля (в течение 2 h) на радиационно-окрашенный кристалл LiF создает F_2^+ -центры с заметно увеличенным временем жизни (рис. 2): почти за тот же срок хранения, что и выше, концентрация F_2^+ -центров в этом кристалле уменьшилась незначительно: от $3.7 \cdot 10^{16}$ (кривая 2) до $3.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (кривая 3). Исчезновение максимума при 645 nm наблюдалось по истечении двух месяцев после данного воздействия на исследуемый кристалл, хотя довольно долго остается немалое сплошное поглощение (кривая 4). В этом эксперименте наряду с образованием F_2^+ -центров наблюдалось незначительное понижение концентрации F_2 -центров, которая в дальнейшем за исследуемый период хранения уже не изменялась. В процессе хранения кристалла в темноте имело место образование $F_3(R_2)$ -центров.

В исследуемых кристаллах, как было отмечено в разделе 1, среди примесных ионов преобладают ионы гидроксила. Продукты распада последних, как известно, являются стабилизирующими факторами для F_2^+ -центров. Поэтому с целью выяснения их роли в наблюдавшемся выше эффекте были проведены аналогичные эксперименты на контрольных кристаллах LiF, где количество примесных ионов гидроксила было намного меньше, чем в исследуемых здесь образцах (порядка 10 ppm). В остальном (содержание двухвалентных ионов металла, доза предварительного реакторного облучения и т.д.) контрольные кристаллы не отличались существенно от исследуемых. Совместное воздействие УФ-излучения и импульсного электрического поля на контрольные кристал-

лы не привело к термической устойчивости F_2^+ -центров при комнатной температуре. Соответствующие полосы поглощения исчезают менее чем за одни сутки после их образования. Во всех случаях (комплексное воздействие УФ-излучения и импульсного электрического поля, приложенного вдоль различных кристаллографических направлений: [110], [100]; лишь УФ-излучения; потока электронов) в контрольных кристаллах LiF максимумы полос оптического поглощения неустойчивых F_2^+ -центров находятся около 620 nm.

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения кристалла, который в отличие от приведенных выше случаев радиационному окрашиванию подвергался в напряженном состоянии. Величина приложенного напряжения была порядка предела текучести ($\sim 2.3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$).

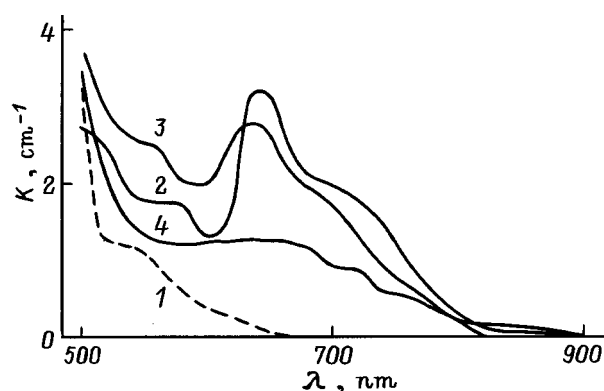


Рис. 2. Спектры оптического поглощения окрашенных кристаллов LiF до (1) и после (2) совместного воздействия УФ-излучения и импульсного электрического поля и после последующего двухнедельного (3) и двухмесячного (4) хранения в темноте при комнатной температуре.

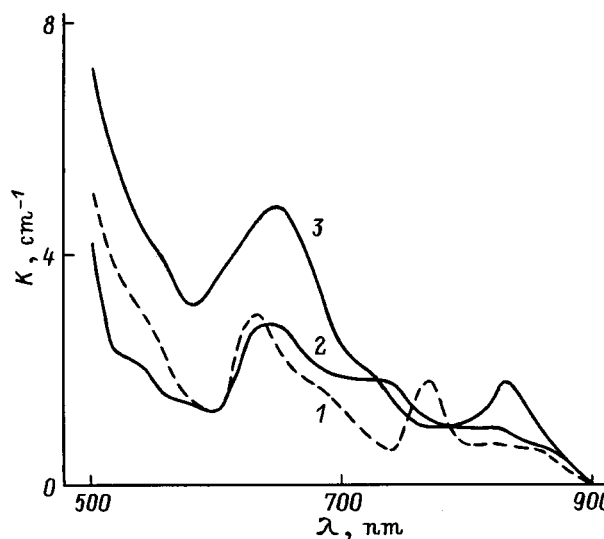


Рис. 3. Спектры оптического поглощения окрашенных в напряженном состоянии кристаллов LiF до (1) и после совместного воздействия импульсного электрического поля и УФ-излучения через фильтр (2) и без фильтра (3).

Согласно [6,7], примененное нами одноосное сжатие кристалла в процессе облучения приводит к увеличению доли агрегатных центров и обеспечивает образование стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров. Как и следовало ожидать, устойчивая при комнатной температуре F_2^+ -полоса образовалась и в данном случае (кривая 1): концентрация F_2^+ -центров составляла $3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Кроме F_2^+ -полосы в этой части спектра поглощения проявилась еще полоса с максимумом при 770 нм, относящаяся к R_2^- -центрам. Таким образом, перед совместным воздействием (УФ-излучение плюс импульсное электрическое поле) в исследуемом кристалле уже были созданы стабилизированные состояния F_2^+ -центров. После же указанного совместного воздействия (1 h, фильтр УФС-1²) концентрация исследуемых центров увеличилась до $4.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (кривая 2). При этом концентрация F_2^+ -центров понизилась от $8.9 \cdot 10^{17}$ до $6.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Увеличив время воздействия еще на полтора часа, но уже без фильтра, тем самым увеличивая интенсивность УФ-излучения, мы наблюдали значительный рост F_2^+ -полосы: концентрация F_2^+ -центров достигла $7.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (кривая 3), в то время как интенсивность F_2^+ -полосы сильно понизилась. Имело место также заметное уширение F_2^+ -полосы в длинноволновую сторону спектра — результат образования F_3^+ -центров. Однако наблюдаемый прирост F_2^+ -центров исчезает за первые два дня после заключительного воздействия (соответствующий спектр оптического поглощения совпадает с кривой 1). Можно полагать, что количество стабилизированных состояний F_2^+ -центров остается неизменным.

Заканчивая описание первой группы экспериментов, можно сделать следующие предварительные выводы: 1) импульсное электрическое поле³ способно создать в радиационно-окрашенном кристалле фторида лития F_2^+ -центры; 2) совместное воздействие УФ-излучения и импульсного электрического поля на радиационно-окрашенные кристаллы LiF значительно увеличивает термическую устойчивость созданных F_2^+ -центров при комнатной температуре, существенную роль в этом должны играть продукты распада гидроксила; 3) количество стабилизированных состояний F_2^+ -центров, образованное в монокристалле LiF совместным воздействием (n, γ)-излучения и приложенного механического напряжения, существенно не изменяется последующим совместным воздействием на кристалл УФ-излучения и переменного электрического поля.

2) Жесткое УФ-излучение и ударная волна. Наибольший эффект накопления стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров в предварительно (радиационно) окрашенных кристаллах LiF достигается после воздействия на них импульсного УФ-излучения, сопровождаемого ударной волной. Соответствующий спектр оптического поглощения исследуемых кристал-

лов приведен на рис.4. Кривая 1 относится к образцу, облученному в канале реактора: F_2^+ -центры отсутствуют. Кривая 2 соответствует тому же образцу после воздействия на него УФ-излучения и ударной волны. Напряжения разряда при этом равнялось 15 кВ. На данной кривой видна полоса с максимумом при 645 нм — результат образования F_2^+ -центров. Максимумы при 678 и 786 нм соответствуют $F_3^-(R_1^-, R_2^-)$ -центрам. Последние сопутствуют F_2^+ -центрам почти во всех случаях (см. рис. 1–3), однако указанные максимумы наиболее отчетливо проявились в данном эксперименте.

Воздействие только импульсным УФ-излучением (через кварцевую пластинку, которая предохраняет образец от ударной волны) резко понижает эффективность создания стабильных F_2^+ -центров (кривая 3).

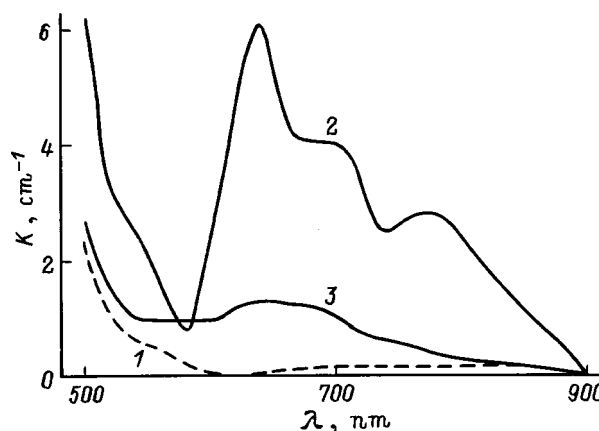


Рис. 4. Спектры оптического поглощения окрашенных кристаллов LiF до (1) и после воздействия импульсным УФ-излучением и ударной волной непосредственно (2) и через кварцевую пластинку (3).

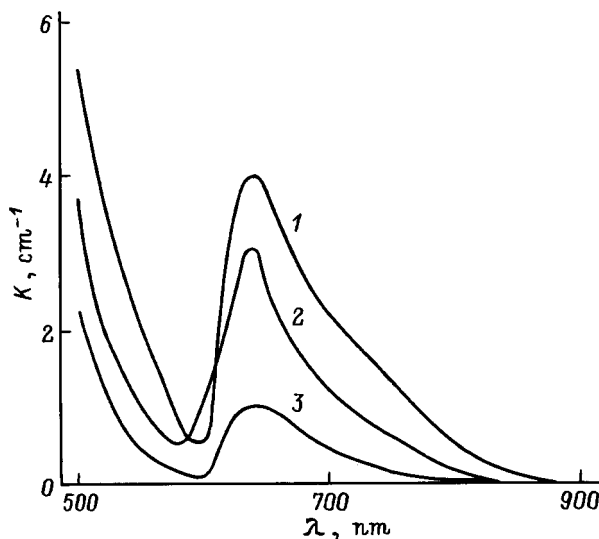


Рис. 5. Спектры оптического поглощения окрашенных кристаллов LiF после однократного (1), двухкратного (2) и четырехкратного (3) воздействия импульсным УФ-излучением и ударной волной.

² Интервал пропускания 220–420 нм.

³ Постоянное электрическое поле той же величины оказалось менее эффективным в наблюдавшихся в данной работе явлениях.

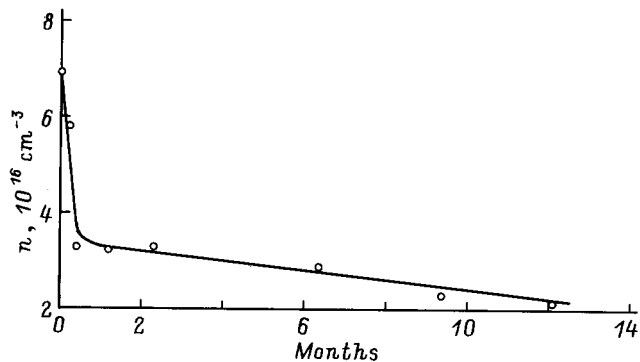


Рис. 6. Зависимость концентрации F_2^+ -центров от времени хранения кристалла в темноте при комнатной температуре.

Наибольшее приращение коэффициента поглощения, т. е. наибольшее количество стабильных при комнатной температуре F_2^+ -центров ($1.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), наблюдается в том случае, когда напряжение разряда составляет 15 kV. С увеличением напряжения разряда до 30 kV понижается эффективность образования указанных центров (при уменьшении напряжения ниже 15 kV разряд не образуется). Эффективность накопления стабильных F_2^+ -центров в радиационно-окрашенных кристаллах LiF также уменьшается в случае многократного совместного воздействия на исследуемые кристаллы жесткого УФ-излучения и ударной волны при постоянном значении напряжения разряда. Об этом свидетельствуют спектры оптического поглощения — кривые 1–3 на рис. 5, соответствующие кристаллам, подвергшимся одно-, двух- и четырехкратному воздействию УФ-излучения и ударной волны (напряжение разряда — 20 kV).

Термическая устойчивость полученных описанным способом F_2^+ -центров оказалась достаточно высокой. Несмотря на то что половина их количества разрушается за первые полторы недели, концентрация оставшихся центров медленно изменяется в течение года и более (рис. 6).

Резюмируя результаты второй группы экспериментов, можно заключить следующее: 1) совместное воздействие жесткого УФ-излучения и ударной волны на радиационно-окрашенный кристалл LiF приводит к значительному накоплению стабилизированных F_2^+ -центров; 2) существует оптимальный режим данного совместного воздействия (напряжение разряда, кратность воздействия), когда достигается наибольший эффект накопления устойчивых при комнатной температуре F_2^+ -центров.

3. Обсуждение результатов

Такие оптические характеристики центра, как длины волн максимумов поглощения и люминесценции, ширина полосы люминесценции и стоксовский сдвиг, указывают на то, что мы имеем дело с комплексом

$F_2^+ : O^{2-}$. Видимо, эта модель действительно является самой подходящей для представления стабилизированного F_2^+ -центра по сравнению с вариантами с OH^- , O_2^- или O^- -ионами [12].

Согласно [13], в процессе стабилизации F_2^+ -центров (образования комплексов $F_2^+ : O^{2-}$) наиболее эффективно участвуют кислородные ионы, образующиеся вследствие радиолитического распада одиночных OH^- -ионов. По интенсивности соответствующей полосы можно оценить, что при дозах (n, γ)-облучения, использованных в наших исследованиях, радиолитическому воздействию подверглось около 10% от полного количества ионов OH^- . Суммарная концентрация водородных продуктов радиолитического распада ($H_i^-, H_i^0, H_s^-, H_s^0$) по нашим оценкам не превышала 15 ppm. Следовательно, концентрация кислородных ионов, являющихся потенциальными стабилизаторами F_2^+ -центров, примерно такая же, но не более.

Концентрация стабилизированных F_2^+ -центров, образовавшихся в облученных кристаллах после вышеописанных комплексных воздействий, вполне соответствует этой величине. Однако следует подчеркнуть, что наличие в кристалле указанного количества кислородных ионов и F_2^+ -центров само по себе еще недостаточно для образования обнаруживаемого в эксперименте количества стабильных $F_2^+ : O^{2-}$ -комплексов, в то время как совместное воздействие УФ-излучения и импульсного электрического поля или же жесткого импульсного УФ-излучения и ударной волны приводит к созданию термически устойчивых F_2^+ -центров ($F_2^+ : O^{2-}$), почти полностью "используя" при этом ресурс двухзарядных кислородных ионов. Отсутствие стабильных F_2^+ -центров в контрольных образцах легко объяснить в рамках этих представлений недостаточностью ($< 1 \text{ ppm}$) кислородных ионов.

В работе [7] для объяснения эффекта совместного воздействия γ -облучения и механического напряжения на кристаллы LiF было выдвинуто предположение, что фактором способствующим образованию стабильных F_2^+ -центров, является анизотропное поле механических напряжений с четко выделенным направлением, которое создается в кристалле одноосной нагрузкой. Если предположить, что для образования комплекса $F_2^+ : O^{2-}$ требуется преодоление некоторого энергетического барьера, то не исключено, что в асимметричном поле напряжений в некоторых направлениях барьер образования комплекса, самого по себе являющегося образованием с анизотропным собственным упругим полем, понижается настолько, что его динамическое преодоление в возмущаемой радиацией решетке сильно облегчено. Это повысит эффективность реакции объединения F_2^+ -центра с ионом кислорода и может привести к образованию заметного количества $F_2^+ : O^{2-}$ -центров даже в том случае, когда концентрация самих кислородных ионов так мала, что невозможно выявить образование этих центров в результате только лишь ионизирующего облучения без внешнего стимулирующего усиления.

Мы полагаем, что импульсное электрическое поле и ударная волна, действующие на окрашенные кристаллы LiF в процессе УФ-облучения, играют ту же роль, что приложенная к облучаемому кристаллу внешняя нагрузка, создавая в кристалле нужную анизотропию. Это предположение подкрепляется корреляцией и между другими результатами этих комбинированных воздействий.

Влияние асимметричных напряжений, возникающих вследствие одноосной нагрузки, может быть существенным только в том случае, когда они больше внутренних напряжений, которые могут быть в кристалле из-за наличия в них структурных дефектов, в особенности дислокаций. Вблизи дислокаций уровень внутренних напряжений значительно выше тех, которые могут быть вызваны внешними нагрузками, и в определенных областях эти напряжения сами по себе могли бы быть стимуляторами стабилизации F_2^+ -центров, как и должно быть на самом деле. Однако в отожженных кристаллах ввиду низких значений плотности дислокаций ($\sim 10^{10} \text{ м}^{-2}$) относительная доля объема с такими напряжениями слишком мала, и в кристалле в целом средний уровень внутренних напряжений очень мал.

Если кристалл нагружается выше предела текучести, в нем начинается пластическая деформация, и плотность дислокаций быстро увеличивается. Это приводит к повышению уровня внутренних напряжений. Однако эти напряжения, поскольку они представляют суперпозицию полей, создаваемых дислокациями, случайно распределенными как в пространстве, так и по ориентациям осей и векторов Бюргерса, почти изотропны и, не обладая нужной направленностью, не могут способствовать образованию стабильных комплексов. С другой стороны, из-за высокого уровня они могут ослаблять эффективность влияния внешнего поля и уменьшать накопление стабильных F_2^+ -центров. Действительно, кривая зависимости коэффициента поглощения в максимуме F_2^+ -полосы от величины приложенной нагрузки (см. рис. 4 в [8]) проходит через максимум при равенстве приложенного напряжения с пределом текучести образца. В дальнейшем, с ростом приложенного напряжения, эффективность накопления стабилизированных F_2^+ -центров значительно понижается. Как отмечено выше, понижение устойчивых F_2^+ -центров наблюдалось также при увеличении напряжения разряда, т. е. при увеличении интенсивности совместного воздействия жестким УФ-излучением и ударной волной. По-видимому, и в этом случае имеет место заметное повышение уровня внутренних напряжений. Этим же объясняется зависимость накопления F_2^+ -центров от кратности воздействия УФ-излучения и ударной волны (рис. 5).

Кривая разрушения F_2^+ -центров (рис. 6) указывает на то, что мы имеем дело с F_2^+ -центрами двух типов: 1) малостабильные F_2^+ -центры, которые разрушаются в основном в течение полутора–двух недель после воздействия на кристалл УФ-излучения с ударной волной; 2) стабилизированные конфигурации с F_2^+ -центрами, которые сохраняются в кристалле в течение более чем одного года.

Таблица 2. Полосы поглощения F_2^+ - и ему подобных центров в щелочно-галогидных кристаллах (λ_{max} , nm)

Кристаллы	Центры			Литературная ссылка
	F_2^+	$F_2^+ : O^{2-}$	$F_2^+ : V_c^-$	
NaF	750	906	870	[15]
NaF	740	725	–	[16]
NaF	750	–	880	[17]
LiF	640	640	580	[3]
LiF	640	620	–	[16]
NaCl	1050	1090	–	[12]

Согласно [14], воздействие на кристалл сильного электрического поля приводит к образованию вакансий обоих типов и их кластеров. Появившаяся под воздействием электрического поля анионная вакансия, объединяясь с существующим F -центром, может образовать F_2^+ -центр. Однако действия только лишь электрического поля недостаточно для его термической стабилизации. По-видимому, анизотропное поле механических напряжений, созданное электрическим полем в решетке, при заданной концентрации F_2^+ -центров недостаточно для образования заметного количества комплексов со стабилизирующими дефектами.⁴ С увеличением концентрации F_2^+ -центров (подключением УФ-излучения) должна увеличиваться частота актов взаимозахвата центра и возмущающего дефекта и тем самым увеличиваться концентрация термически устойчивых конфигураций комплексов. Действительно, совместное воздействие УФ-излучения и импульсного электрического поля, как было видно, ведет к заметному увеличению концентрации стабильных при комнатной температуре комплексов F_2^+ -центра с возмущающим дефектом.

В качестве возмущающих дефектов двухзарядные ионы кислорода ($F_2^+ : O^{2-}$), а также катионные вакансии ($F_2^+ : V_c^-$ в случае кристалла с двухвалентными ионами металла) наряду с увеличением термической устойчивости F_2^+ -центров вызывают смещение соответствующих полос поглощения и люминесценции. Из табл. 2 видно, что смещения максимумов полос поглощения, по данным разных групп исследователей, различаются не только по величине, но и по направлению даже для одной и той же системы щелочно-галогидных кристаллов. Так, например, согласно [15], для NaF они существенно сдвинуты в длинноволновую сторону спектра относительно полосы поглощения невозмущенных F_2^+ -центров, тогда как в [16] максимум полосы поглощения $F_2^+ : O^{2-}$ -центров смещен в сторону коротких длин волн (всего на 15 nm). Для системы LiF максимум полосы поглощения $F_2^+ : V_c^-$ -центров смещен не в длинноволновую сторону,

⁴ Отметим, что величина напряженности электрического поля, которая применялась нами в сопряжении с УФ-излучением, составляет 1–2% от значения напряженности, вызывающего пробой в ионном кристалле при комнатной температуре.

как в случае NaF [15], а в сторону коротких длин волн [3] до 580 nm и т.д. Полосы люминесценции в основном следуют за полосами оптического поглощения.

Данная таблица является неполной, однако она верно отражает ситуацию, которая имеет место в настоящее время. В исследуемых кристаллах полоса поглощения F_2^+ -подобных центров ($F_2^+ : O^{2-}$), как устойчивых, так и менее устойчивых, всегда находится в интервале 640–650 nm, как, например, в [13]. Мы предполагаем, что в нашем случае в окружении F_2^+ -центра всегда находится O^{2-} -ион, а время жизни определяется конфигурацией комплекса $F_2^+ : O^{2-}$. В контрольных кристаллах, где количество примесных ионов гидроксила очень мало, в основном создаются невозмущенные F_2^+ -центры, которые исчезают, как и полагается, примерно за сутки. Полосы поглощения, соответствующие невозмущенным F_2^+ -центрам, находятся при 620 nm.

Предложенные нами методы (кроме настоящей работы также имеется в виду [7]) для стабилизации исследуемых лазерных центров окраски, как было замечено выше, не требуют больших концентраций примеси и, следовательно, специального легирования кристалла. Это является преимуществом указанных методов, так как легирование плохо отражается на лазерных свойствах активного элемента. Например, согласно [18], примесь сильно ухудшила генерационные характеристики кристаллов и снизила их лучевую стойкость.

В заключение из сопоставления эффектов, полученных с помощью различных комплексных воздействий, можно сделать вывод о том, что в облученных кристаллах LiF, подвергшихся совместному воздействию жесткого УФ-излучения и ударной волны, так же как в кристаллах, облученных в механически напряженном состоянии [6,7], стабилизированные F_2^+ -центры сохраняются длительное время (эффект не исчезает в течение года и более), в то время как F_2^+ -центры, созданные в процессе УФ-облучения в электрическом поле, исчезают сравнительно быстро (в основном за два месяца).

Выполнение данной работы субсидировано грантом АН Грузии и дополнительным финансированием от Департамента науки и технологий Грузии.

Список литературы

- [1] Ю.Л. Гусев, С.П. Маренников, В.П. Чеботаев. Письма в ЖТФ **3**, 7, 305 (1977).
- [2] L.F. Mollenauer. Opt. Lett. **5**, 164 (1977).
- [3] Б.Д. Лобанов, Н.Т. Максимова, В.М. Хулугуров, И.А. Парфианович. ЖПС **32**, 1079 (1980).
- [4] Б.Д. Лобанов, Н.Т. Максимова, Л.И. Щепина. Опт. и спектр. **52**, 1, 163 (1982).
- [5] R.A. Sierra, C.R. Collins. Appl. Opt. **21**, 24, 4400 (1982).
- [6] V.G. Kvachadze, M.G. Abramishvili, V.I. Altukhov. J. Low Temp. Phys. **58**, 1/2, 143 (1985).
- [7] М.Г. Абрамишвили, В.Г. Квачадзе, З.К. Саралидзе. ФТТ **29**, 1, 39 (1987).
- [8] M.G. Abramishvili, Z.G. Akhvlediani, E.M. Barkhudarov, T.L. Kalabegishvili, V.G. Kvachadze, M.I. Taktakishvili. In: Proc. Conf. on Laser Physics-96. Ashtarak, Armenia (October 21–25, 1996). P. 95.
- [9] З.Г. Ахвледиани, Н.Г. Политов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 7, 1414 (1971).
- [10] М.Г. Абрамишвили, З.Г. Ахвледиани, Э.М. Бархударов, Т.Л. Калабегшвили, В.Г. Квачадзе, М.И. Тактакишвили. ФТТ **37**, 8, 2526 (1995).
- [11] J. Nahum. Phys. Rev. **158**, 3, 814 (1967).
- [12] E. Georgiou, J.F. Pinto, C.R. Pollock. Phys. Rev. **B35**, 14, 7636 (1987).
- [13] И.А. Парфианович, В.М. Хулугуров, Н.А. Иванов, Ю.М. Титов, В.А. Чепурной, О.П. Варнавский, В.П. Шевченко, А.М. Леонтович. Изв. АН СССР. Сер. физ. **45**, 2, 309 (1981).
- [14] S.K. Gupta, H.B. Gon, K.V. Rao. J. Mater. Sci. Lett. **5**, 792 (1986).
- [15] L.F. Mollenauer. In: Defects in Insulating Crystals / Ed. V.M. Tuchkevich and K.K. Shvarts. Riga (1981). P. 524.
- [16] Б.Д. Лобанов, Н.Т. Максимова, Е.Д. Исянова, В.Н. Ломасов, А.М. Проворов, П.Н. Цирульник. Опт. и спектр. **63**, 1, 816 (1987).
- [17] D.M. Hofmann, F. Lohse, H.J. Paus, D.Y. Smith, J.-M. Spaeth. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **18**, 2, 443 (1985).
- [18] Т.Т. Басиев, Ю.К. Воронько, С.Б. Милов, В.В. Осико, А.М. Прохоров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **46**, 8, 1600 (1982).