

08,09

## Влияние примеси кислорода на эффективность образования комплексов с Н-связью и агрегацию центров окраски во фториде лития

© С.А. Небогин<sup>1</sup>, Л.И. Брюквина<sup>2,¶</sup>, Н.А. Иванов<sup>1</sup>, Д.С. Глазунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

<sup>2</sup> Институт лазерной физики СО РАН (Иркутский филиал), Иркутск, Россия

¶ E-mail: lbryukvina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 июня 2016 г.

В окончательной редакции 20 сентября 2016 г.)

Изучено влияние примесей на эффективность образования центров окраски и молекулярных комплексов с водородной связью под воздействием различных видов излучений в выращенных на воздухе кристаллах фторида лития. Представлены результаты экспериментов по измерению оптических свойств, ИК-колебательных спектров, люминесценции, термостимулированной люминесценции. Принадлежность полосы в области  $1800\text{--}2300\text{ см}^{-1}$  валентным колебаниям комплекса с сильной водородной связью доказана на основе Ферми-резонансного возмущения в области  $2080\text{ см}^{-1}$  в виде „провала Эванса“ и полос А, В, С. Показано, что в состав этих комплексов входят ион  $\text{OH}^-$  и молекула  $\text{HF}$ . Выявлена определяющая роль кислородных диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  в эффективности агрегации и градиентном распределении центров окраски, а также в радиационной стойкости ионов гидроксила. Показано, что продукты радиационного распада ионов  $\text{OH}^-$  стимулируют, а диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  подавляют образование положительно заряженных центров окраски.

Работа выполнена при поддержке программы П.10.1 фундаментальных исследований СО РАН на 2013–2016 гг. и при частичной поддержке проекта в рамках постановления Правительства РФ № 218 (договор № 9110R321).

Измерения выполнялись с использованием оборудования ЦКП „Байкальский центр нанотехнологий“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44484.268

### 1. Введение

Кристаллы фторида лития ( $\text{LiF}$ ) используются в качестве дозиметров ионизирующего излучения, как лазерные среды на центрах окраски, в оптических элементах конструктивных блоков приборов, в качестве объектов воздействия фемтосекундных импульсов лазерного излучения и др. [1–4].

Известно, что в результате облучения кристаллов  $\text{LiF}$  ионизирующим излучением создаются центры окраски (ЦО). Возможности практического применения фторида лития расширяются при активировании кристаллов примесями гидроксила ( $\text{OH}^-$ ), кислорода, катионами двухвалентных металлов за счет направленного радиационного создания в нем люминесцирующих ЦО. Однако до сих пор не всегда удается получать кристаллы с заранее заданными свойствами, поскольку детальные механизмы образования радиационно-наведенных дефектов остаются до конца неясными.

Нами была поставлена цель установить зависимость между содержанием различных видов кислородсодержащих примесей и радиационной стойкостью фторида лития и примеси гидроксила в нем. Задача исследования состояла также в выяснении причин объемного градиента концентрации простых и агрегатных ЦО в

$\gamma$ -облученных кристаллах  $\text{LiF}$ , выращенных на воздухе, а также причин разной температурной стабильности заряженных ЦО и разной эффективности образования молекулярных комплексов с водородной связью (МК с Н-связью) по объему кристалла.

### 2. Образцы и экспериментальные методики

В работе исследовались образцы, выколотые из кристалла  $\text{LiF}$ , имеющего вертикальный градиент распределения примеси, полученный в процессе выращивания кристалла. Из верхней части (начало роста кристалла) был выколот образец № 1, из нижней части (конец роста кристалла) — образец № 2.

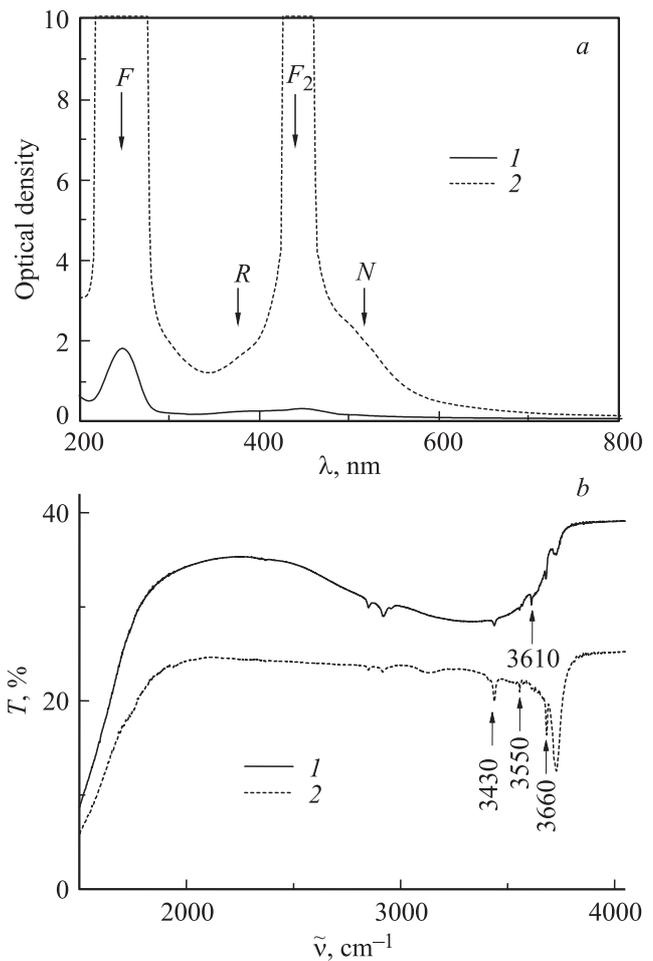
Кристалл выращивался методом Киропулоса на воздухе. После выращивания вся буля кристалла облучалась  $\gamma$ -источником  $\text{Co}^{60}$  до дозы  $2.58 \cdot 10^2\text{ С/кг}$  при комнатной температуре. Содержание катионных примесей определялось методом полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Примеси гидроксила и комплексов металл–гидроксил анализировались по ИК-колебательным спектрам, полученным с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах измерялись

с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950. Спектры люминесценции измерялись на лазерном конфокальном микроскопе МТ-200. Облучение кристаллов для исследования спектров термостимулированной люминесценции (ТСЛ) производилось с помощью рентгеновской трубки БСВ-7 (ток 2.5 мА, напряжение 40 кВ). Измерение кривых ТСЛ осуществлялось при скорости нагрева 0.25°С/с.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Радиационно-наведенные простые и агрегатные ЦО в LiF и молекулярные комплексы с Н-связью, поглощающие в области 1800–2300 см<sup>-1</sup>. На рис. 1, *a* представлены спектры поглощения  $\gamma$ -облученных образцов № 1 и 2. Видно, что в образце № 2 концентрация электронных ЦО  $F$ ,  $F_2$ ,  $F_3(R)$ ,  $F_4(N)$  существенно выше, чем в образце № 1. ИК-спектры  $\gamma$ -облученных кристаллов (рис. 1, *b*, кривые 1 и 2) свидетельствуют о том, что в кристаллах присутствуют комплексы магний–гидроксил (пики 3660, 3610, 3550, 3430 см<sup>-1</sup>) наряду с ионами гидроксила в узлах замещения, не возмущенными примесными катионами (3720 см<sup>-1</sup>) [5,6]. В указанных работах полоса 3430 см<sup>-1</sup> не наблюдалась в спектрах кристаллов с примесью магния и гидроксила. Значит, эту полосу, учитывая ее сдвиг в длинноволновую область, можно приписать более сложным комплексам с участием гидроксила, среди которых могут быть комплексы, включающие  $Me^{3+}$  ( $Me$  — металл) и  $O^{2-}$ . По результатам спектрального анализа трехвалентные металлы Al, Fe присутствуют в исследуемом кристалле (см. таблицу).

Анализируя рис. 1, можно заключить, что образование ЦО в кристаллах LiF с кислородсодержащими примесями не коррелирует с центрами с водородной связью, ответственными за поглощение в диапазонах 1800–2300 и 2800–3700 см<sup>-1</sup>. В образце № 2 в процессе облучения эффективно образуются электронные ЦО ( $F$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ ) (рис. 1, *a*, кривая 2) и соответственно дырочные центры, среди которых  $V_3$ -центры по литературным данным являются стабильными при комнатной температуре. Образование дырочных центров в процессе облучения не ставится под сомнение, поскольку электронные ЦО и дырочные центры являются комплементарными. Дырочные Н-центры, которые тождественны междуузельным атомам фтора  $F_i^0$ , по мнению авторов



**Рис. 1.** Спектры поглощения в УФ- и видимой области (*a*) и спектры пропускания в ИК-области (*b*)  $\gamma$ -облученных дозой  $2.58 \cdot 10^2$  С/кг образцов № 1 и 2 кристалла LiF, измеренные при комнатной температуре. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

работ [7,8], участвуют в образовании комплексов с водородной связью типа  $OH \dots nF_i^0$  (где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $F_i^0$  — междуузельный атом галоида, комплементарный  $F$ -центру окраски), имеющих поглощение в области 1800–2200 см<sup>-1</sup>. Однако в кристалле с высокой плотностью электронных ЦО и соответственно атомов  $F_i^0$  нет комплексов, поглощающих в области 1800–2300 см<sup>-1</sup> (рис. 1, *b*, кривая 2). Значит, модель центров типа  $OH \dots F_i^0$ , образующихся при радиационном облучении кристаллов LiF:OH и имеющих поглощение в области 1800–2300 см<sup>-1</sup>, является необоснованной.

В нижней части кристалла (образец № 2), где нет комплексов с Н-связью с полосами 1800–2300 см<sup>-1</sup>, радиационнотойкой оказывается примесь ионов гидроксила (как свободных, так и в комплексах с металлом). При значительной дозе  $\gamma$ -облучения концентрация  $OH^-$  практически не изменяется (рис. 1, *b*, кривая 2), т.е. в образце № 2 не формируются продукты радиационного разрушения ионов  $OH^-$ , такие как, например,  $O_2^-$ ,  $O_2^0$ ,

Содержание катионных и других примесей в LiF:OH

Номер образца	Концентрация, %				
	Si	Al	Mg	Fe	Другие металлы
1	0.001	0.001	0.001	0.001	< 0.001
2	0.002	0.003	0.002	0.003	< 0.001

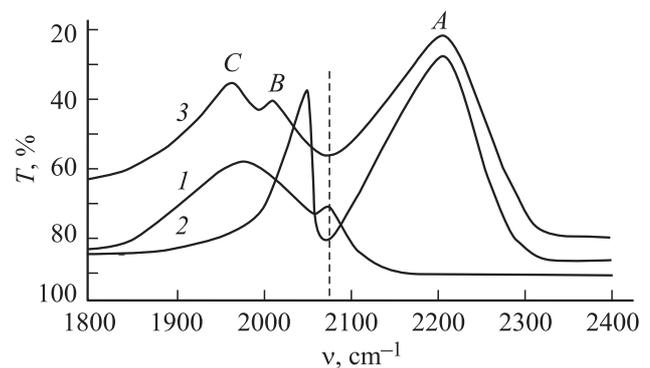
HF [9–12]. Из этого следует вывод, что в кристаллах, в которых образуются комплексы с Н-связью, именно кислород- и фторсодержащие продукты радиационного распада ионов гидроксила могут быть второй структурной единицей (*B*) комплексов  $\text{OH}^- \dots B$ , ответственных за ИК-полосы в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ . Среди них наиболее вероятным кандидатом является молекула HF, поскольку она может находиться в узле и в междоузлии, что позволяет структурным единицам комплекса с Н-связью типа  $\text{OH}^- \dots \text{FH} \dots \text{F}$  регулировать взаимное расположение. Другими (кислородсодержащими) продуктами радиационного распада, имеющими возможность образовывать Н-связи с  $\text{OH}^-$ , могут быть молекулярный ион кислорода  $\text{O}_2^-$  или молекула кислорода  $\text{O}_2^0$ , однако полосы поглощения МК с Н-связью при этом должны быть более коротковолновыми. Это обусловлено тем, что частота колебаний Н-связи  $\text{AH} \dots B$ , равная  $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ , соответствует расстоянию между атомами *A* и *B* в интервале  $2.2\text{--}2.55\text{ \AA}$  [13]. Расстояние по диагонали грани куба в LiF в направлении  $\langle 110 \rangle$  составляет  $2.85\text{ \AA}$ , поэтому комплекс с Н-связью  $\text{OH}^- \dots \text{O}_2^0$  должен иметь поглощение в более коротковолновой области, чем  $2000\text{ cm}^{-1}$  [13].

Полоса в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  часто состоит из субполос. Авторы работ [7,8] объясняют это „разрыхлением“ комплекса с водородной связью вследствие взаимодействия с дополнительными атомами фтора. В этом случае должно наблюдаться наложение полос разных комплексов с Н-связью в этой спектральной области. Доказательством того, что сложная полоса в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  принадлежит комплексу с Н-связью одной природы, а не нескольким различным комплексам, проявляющим так называемое „разрыхление“, является ее Ферми-резонансное расщепление.

3.2. Ферми-резонансное возмущение полосы  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  в облученных кристаллах LiF с примесями гидроксила и магния. Ферми-резонанс комплексов с сильной и очень сильной Н-связью описан в работах [14,15]. Ферми-резонанс проявляется в виде возмущений широкой полосы валентных колебаний МК с Н-связью. Для ИК-спектров характерны три типа проявления Ферми-резонанса: 1) наложение полосы деформационных колебаний на полосу валентных колебаний без возмущения ее профиля; 2) „окна прозрачности“ Эванса; 3) фрагментация полосы валентных колебаний на полосы *A*, *B*, *C*. В результате Ферми-резонанса происходит либо „прорезывание“ профиля широкой полосы валентных колебаний в виде „провала Эванса“ (в случае одного деформационного колебания), либо расщепление широкой основной полосы на три подполосы *A*, *B*, *C* (если у МК два деформационных колебания).

Для  $\gamma$ -облученных кристаллов LiF нами были выявлены все три типа спектров с проявлениями Ферми-резонанса в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2).

Нами было исследовано большое число кристаллов LiF с гидроксидом и магнием, облученных разными до-



**Рис. 2.** Ферми резонансное расщепление полосы в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ : 1 — ИК-спектр пропускания LiF:OH, Mg (индекс кристалла Г7), облученного нейтронами дозой  $8.7 \cdot 10^{15}\text{ cm}^2$  при  $T = 40\text{ K}$  (не возмущенная Ферми-резонансом полоса), 2 — ИК-спектр пропускания LiF:OH (индекс кристалла 194),  $\gamma$ -облученного до дозы  $2.58 \cdot 10^3\text{ C/kg}$  при  $355\text{ K}$  и отожженного при  $T < 450\text{ K}$  („провал Эванса“), 3 — ИК-спектр пропускания LiF:OH,  $\gamma$ -облученного до дозы  $5.16 \cdot 10^4\text{ C/kg}$  при  $190\text{ K}$  и отожженного до  $T = 450\text{ K}$  (полосы *A*, *B*, *C*).

зами ионизирующих излучений при различных условиях облучения. Концентрация примеси в кристаллах также значительно различалась. Однако Ферми-резонансное расщепление ИК-полосы в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  наблюдалось не во всех кристаллах. Это связано с тем, что на колебания МК с Н-связью значительное влияние оказывают центры окраски и другие дефекты, образующиеся при облучении. Находясь в решетке LiF вблизи комплексов с Н-связью, они влияют на фонный спектр решетки и на комплекс с водородной связью и могут подавлять резонансные явления.

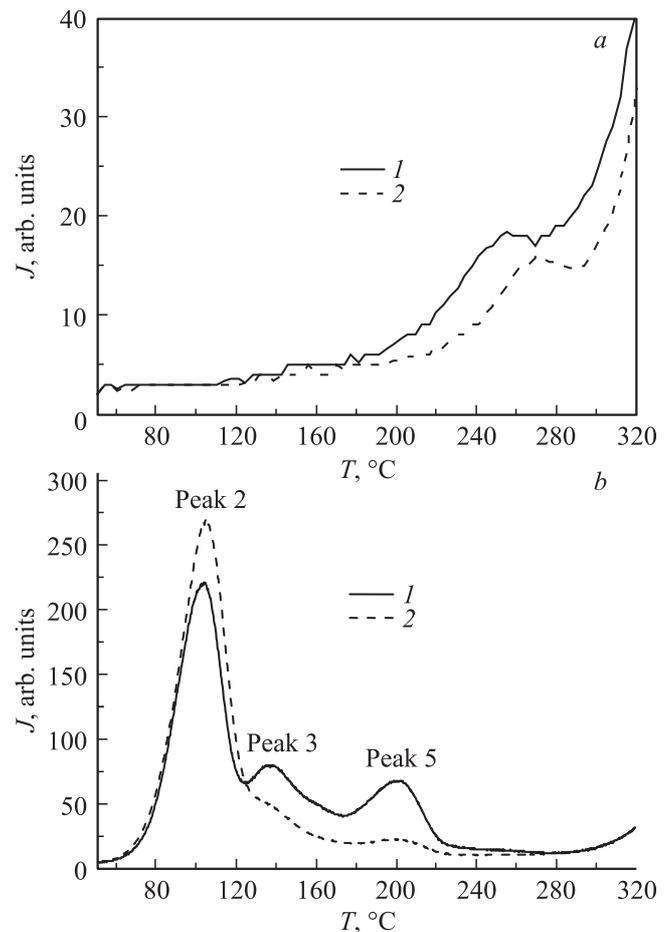
На рис. 2 (кривая 1) в области  $\nu = 2080\text{ cm}^{-1}$  на линии спектра валентных колебаний выделилась узкая полоса. Данный спектр отражает полосу поглощения валентных колебаний, не возмущенную Ферми-резонансом. На рис. 2 (кривая 2) представлена одна из стадий отжига ( $T < 450\text{ K}$ ) кристалла LiF:OH,  $\gamma$ -облученного до дозы  $2.58 \cdot 10^3\text{ C/kg}$  при  $355\text{ K}$ . В области  $\nu = 2080\text{ cm}^{-1}$  наблюдается „провал Эванса“. На рис. 2 (кривая 3) представлена стадия отжига кристалла LiF:OH, облученного до дозы  $5.16 \cdot 10^4\text{ C/kg}$  при  $190\text{ K}$ . Линия спектра распалась на полосы *A*, *B*, *C*, характерные для Ферми-резонансного расщепления. Сравнивая все три спектра, можно отметить наличие пика (рис. 2, кривая 1), провала (рис. 2, кривая 2) и глубокой впадины (рис. 2, кривая 3) на одном и том же месте спектра в области  $\nu = 2080\text{ cm}^{-1}$ . Учитывая, что частота деформационных колебаний  $\delta$  ( $1115$  и  $1135\text{ cm}^{-1}$ ) [16] приблизительно в 2 раза меньше частоты валентных колебаний  $\nu_s$  в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ , можно сделать предположение о наличии Ферми-резонанса ( $\nu_s \sim 2\delta$ ), следствием которого является образование пика, провала и впадины в области  $\nu = 2080\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2). Таким

образом, в области  $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  имеет поглощение комплекс с сильной водородной связью, структурными единицами которого являются ион  $\text{OH}^-$  и продукт, образовавшийся вследствие радиационного распада гидроксила. Этим продуктом может быть молекула  $\text{HF}$ , связанная в свою очередь с ионом фтора, если у комплекса два деформационных колебания. Комплекс может иметь вид:  $\text{OH}\dots\text{FH}\dots\text{F}$  или  $\text{OH}\dots\text{F}\dots\text{HF}$ . На взаимные расстояния между структурными единицами комплекса в зависимости от примесного состава и условий облучения оказывают возмущающее действие окружающие дефекты.

3.3. Влияние примесного состава на термостимулированную люминесценцию кристалла  $\text{LiF}$  и агрегацию ЦО. Для выяснения причин вертикального (от верхней части кристалла к нижней) концентрационного градиента ЦО были исследованы кривые ТСЛ исследуемых образцов.

В  $\text{LiF}:(\text{Mg}, \text{Ti})$  наблюдается несколько пиков термостимулированной люминесценции, среди них пик 5 используется в термолюминесцентной дозиметрии гамма-излучения в качестве рабочего пика [1]. Однако эти пики ТСЛ наблюдаются и в кристаллах, специально не легированных примесями магния и титана. Эффективность термолюминесцентных дозиметров ионизирующего излучения на основе фтористого лития зависит от влияния кислородных и водородных примесей, которые неконтролируемым образом всегда присутствуют в кристаллах  $\text{LiF}$  даже при выращивании в инертной атмосфере. В исследуемых нами кристаллах присутствуют катионные примеси (см. таблицу) и примеси „свободного“ и связанного с магнием [5,6] гидроксила (рис. 1, *b*). Автор работ [5,6] считает, что если в ИК-спектре наряду с полосами комплексов магний–гидроксил присутствуют полосы „свободного“ гидроксила (как в исследуемом нами кристалле), то все имеющиеся в кристалле ионы магния связаны с ионами гидроксила. Таким образом, в  $\gamma$ -облученном кристалле  $\text{LiF}:\text{OH}$  все ионы магния связаны с ионами гидроксила (рис. 1, *b*). Связь всех ионов магния в комплексы  $\text{Mg}^{2+}\text{OH}^-V_c^-$  ( $V_c^-$  — катионная вакансия) предполагает отсутствие диполей  $\text{Mg}^{2+}V_c^-$  в кристалле. Отсутствие простых диполей и агрегатов диполей  $\text{Mg}^{2+}V_c^-$  подтвердили спектры ТСЛ (рис. 3, *a*), в которых нет пиков, связанных с диполями  $\text{Mg}^{2+}V_c^-$ , а также с димерами и тримерами  $\text{Mg}^{2+}V_c^-$  [17,18].

Термопик образца № 1 имеет максимум при  $255^\circ\text{C}$ , образца № 2 — при  $273^\circ\text{C}$ . Эти термопики являются высокотемпературными, обусловленными примесью гидроксила. Такого мнения придерживаются авторы работ [19,20]. Они считают, что, когда ионы гидроксила связывают ионы  $\text{Mg}$  в комплексы  $\text{Mg}$ –гидроксил в дозиметрических образцах типа  $\text{LiF}:(\text{Mg}, \text{Ti})$ , в этой форме ионы магния не могут действовать как ловушки для стандартных термопиков 2, 4, 5. Высокотемпературные пики, обозначенные цифрами выше чем 5 (в нашем случае это пики при  $255$  и  $273^\circ\text{C}$ ), соответствуют ловушкам, лежащим глубже в пределах ширины запрещен-

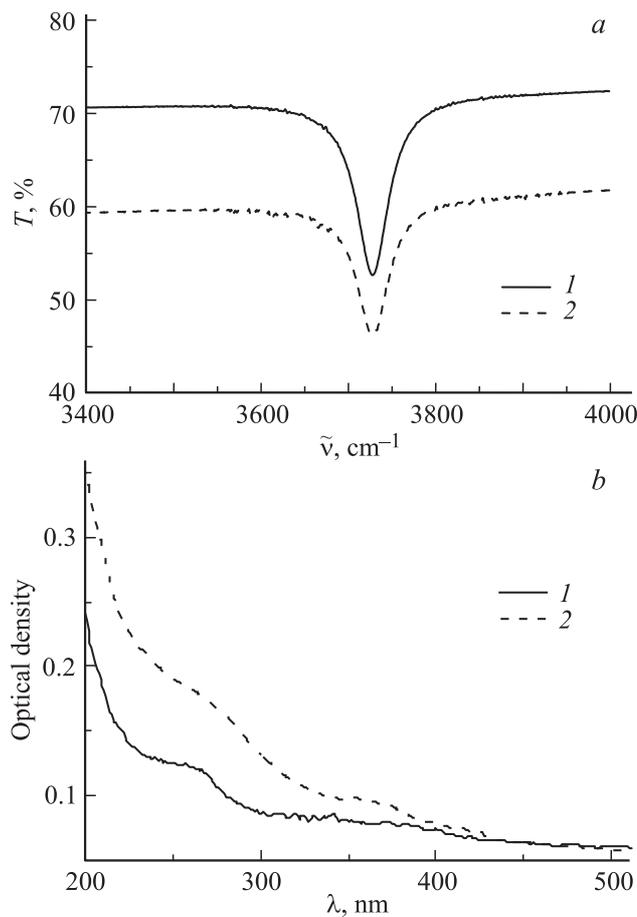


**Рис. 3.** Кривые термостимулированной люминесценции образцов № 1 и 2: *a* —  $\gamma$ -облученных до дозы  $2.58 \cdot 10^2\text{ C/kg}$ , *b* — отожженных при  $600^\circ\text{C}$  и повторно облученных рентгеновским излучением в течение 4 h. Резкое возрастание интенсивности ТСЛ к температуре  $320^\circ\text{C}$  связано с проявлением теплового фона. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

ной зоны, и электрону в этих глубоких уровнях захвата требуется больше тепловой энергии для освобождения. В качестве таких глубоких ловушек для носителей заряда, освобождаемых термически, рассматриваются ионы и комплексы гидроксила [19,20].

Нами были измерены спектры термически отожженных при  $600^\circ\text{C}$  образцов № 1 и 2 (рис. 4, *a, b*).

Из рис. 4 видно, что в ИК-спектрах присутствует полоса поглощения замещающих ионов гидроксила при  $3720\text{ cm}^{-1}$  и исчезли полосы, соответствующие комплексам металл–гидроксил. В процессе отжига произошла диффузия примесных ионов, и ионы магния перестали быть связанными с ионами гидроксила. Значит, избыточный заряд иона  $\text{Mg}^{2+}$  должен компенсироваться катионной вакансией  $V_c^-$ , которая может находиться в соседнем узле или на большем расстоянии от иона магния. В случае нахождения в ближайшем узле будет образовываться диполи  $\text{Mg}^{2+}V_c^-$ .



**Рис. 4.** Спектры образцов № 1 и 2 после отжига при  $600^\circ\text{C}$  и остывания до комнатной температуры в открытой печи в течение 10 min. *a* — спектры пропускания в ИК-области, *b* — спектры поглощения в УФ- и видимой области. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Образование в результате отжига одиночных диполей  $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$ , а также димеров и тримеров  $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$  подтверждают кривые термостимулированной люминесценции отожженных кристаллов (рис. 3, *b*). В спектре ТСЛ образца № 1 (рис. 3, *b*) наблюдаются пики 2, 3 и 5 (при 100, 135 и  $200^\circ\text{C}$  соответственно). Пик 2, связанный с одиночными диполями  $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$ , в образцах № 1 и 2 имеет мало различающуюся интенсивность ТСЛ, однако пик 5, связанный с димерами и тримерами  $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$  диполей [17,18], намного интенсивнее в образце № 1 (рис. 3, *b*).

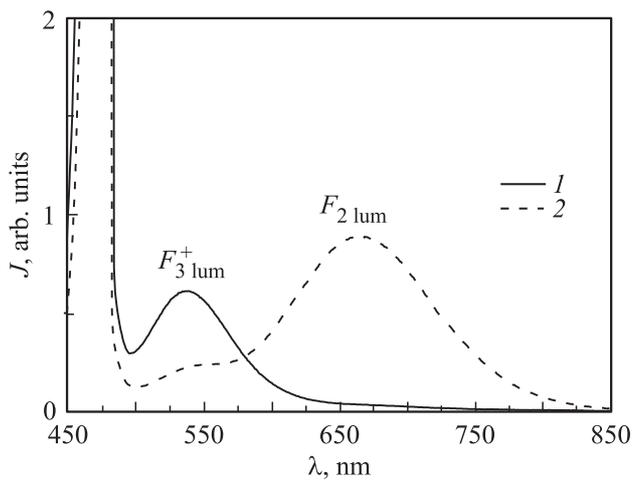
Малая интенсивность ТСЛ пика 5 в образце из нижней части обусловлена незначительной концентрацией димеров и тримеров  $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$  диполей. Концентрация агрегатов диполей  $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$  в образце № 2 меньше, однако концентрация примеси магния практически одинакова в обоих образцах (см. таблицу). Следовательно, в образце № 2 компенсатором избыточного заряда оставшихся после связывания в диполи  $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$  ионов  $\text{Mg}^{2+}$  может быть ион кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Действительно, концентрация

ионов  $\text{O}^{2-}$  в кристалле увеличивается к концу его роста. По мере роста кристалла на воздухе в расплаве происходит реакция взаимодействия:  $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$ . Образование окиси лития  $\text{Li}_2\text{O}$  и растворение ее в расплаве  $\text{LiF}$  приводит к обогащению расплава диполями  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  ( $\text{V}_a^+$  — анионная вакансия). Наличие в расплаве одновременно двухвалентных ионов металла (в частности,  $\text{Mg}$ ) и кислорода приводит к появлению в кристаллической решетке  $\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-}$  комплексов замещения. Следствием образования новых комплексов является „связывание“ ионов магния в комплексы преимущественно с кислородом, а не с катионными вакансиями. Таким образом, в конечной части кристалла уменьшается количество агрегатов диполей  $n(\text{Me}^{2+}\text{V}_c^-)$ , которые замещаются комплексами  $n(\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-})$ . Следствием такого замещения является уменьшение интенсивности ТСЛ пика 5 в нижней части кристалла (рис. 3, *b*). Об увеличении концентрации кислородных примесей в расплаве в конце роста свидетельствуют спектры поглощения в УФ- и видимой области (рис. 4, *b*). Интенсивность поглощения кислородных примесей в образце № 2 (рис. 4, *b*, кривая 2) больше, чем в образце № 1. Увеличение интенсивности полос в спектре в диапазоне от 300 до 200 nm и далее в область вакуумного ультрафиолета свидетельствует об увеличении концентрации одиночных диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  и  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  и их агрегатов [9,21].

Таким образом, градиент суммарной концентрации ЦО в направлении от верха к низу кристалла можно объяснить накоплением кислородных примесей в кристалле к концу его роста. Действительно, поскольку кристалл облучался одной и той же дозой излучения, градиент окраски связан только с градиентом примеси. Анализ примесного катионного состава (см. таблицу) показал практически однородное распределение примесей Si, Al, Mg, Fe по всей длине кристалла. Концентрация ионов гидроксила даже несколько уменьшилась к концу роста (рис. 4, *a*). Поэтому увеличение концентрации ЦО и повышение эффективности агрегации ЦО в нижней части кристалла (в образце № 2) связаны с накоплением к концу роста кислородных диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  и  $\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-}$  и их агрегатов.

3.4. Влияние примеси кислорода на люминесценцию и эффективность агрегации ЦО и радиационную стойкость ионов гидроксила в  $\text{LiF}$ . Спектры люминесценции были измерены при возбуждении светом с длиной волны 470, 530 и 640 nm. Спектры, представленные на рис. 5, показывают, что в образце № 1 наблюдается люминесценция  $F_3^+$ -центров и отсутствует люминесценция  $F_2^-$ -центров. В образце № 2, наоборот, преобладает люминесценция  $F_2^-$ -центров. Люминесценция  $F_2^-$ -центров, наблюдающаяся в зависимости от влияния примесей в области 800–1000 nm, отсутствует в спектрах обоих образцов.

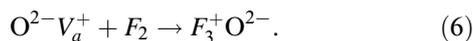
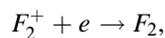
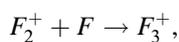
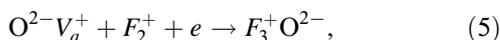
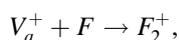
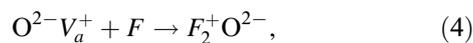
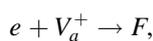
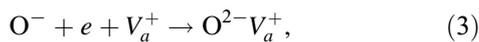
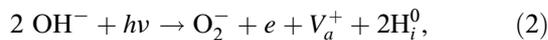
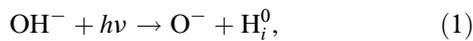
В образце № 1 из верхней части кристалла присутствие положительно заряженных центров предполагает наличие стабилизирующих эти центры дефектов. Такими



**Рис. 5.** Спектры люминесценции образцов № 1 и 2 кристалла LiF ( $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$ ). Номера кривых соответствуют номерам образцов.

дефектами могут быть ионы  $\text{O}^{2-}$ . Поставщиками таких центров являются ионы гидроксила и диполи  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$ .

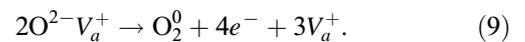
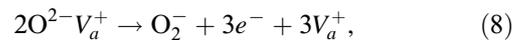
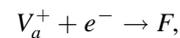
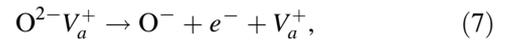
О радиационном разложении ионов гидроксила свидетельствует образование широкой ИК-колебательной полосы в области  $2400\text{--}3720 \text{ cm}^{-1}$  и соответственно  $U$ -центров в образце № 1 [12]. Следовательно, в процессе  $\gamma$ -облучения происходили радиационно-химические реакции [9,10,22–24]:



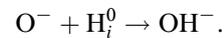
Диполи  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  становятся подвижными при температурах выше комнатной [21].  $F$ - и  $F_2$ -центры также неподвижны при комнатной температуре. Поэтому, по нашему мнению, реакции (4) и (6) идут малоэффективно. В то же время  $F_2^+$ -центры подвижны при комнатной температуре [1,24], поэтому реакция (5) может легко осуществляться. В связи с этим концентрация стабильных  $F_3^+$ -центров будет расти за счет уменьшения концентрации  $F_2^+$ -центров в образце № 1, в котором происходит распад ионов гидроксила. Ионы

гидроксила в образце № 2 не распадаются под действием радиации (рис. 1, *b*, кривая 2), поэтому приведенные радиационно-химические реакции в нем не происходят, и стабильные  $F_3^+$ -центры образуются неэффективно.

Диполи  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  и агрегаты диполей  $n\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$ , встроенные в решетку в результате роста кристалла, под воздействием радиационных излучений эффективно распадаются с протеканием реакций [9,10]



Высокая концентрация диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  в нижней части кристалла является причиной радиационной стойкости ионов гидроксила в образце № 2. В результате реакции (7) образуются анионные вакансии, электроны и ион  $\text{O}^-$ . Анионные вакансии и электроны, объединившись, образуют  $F$ -центры, а свободные ионы  $\text{O}^-$  остаются в результате этой реакции. Избыточное количество ионов  $\text{O}^-$  вызывает реакции восстановления ионов гидроксила, а именно водород  $\text{H}_i^0$ , образовавшийся в результате реакции (1), захватывается ионом  $\text{O}^-$ , восстанавливая ион  $\text{OH}^-$  по реакции



Поэтому большое количество диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  в нижней части кристалла ответственно за радиационную стойкость ионов гидроксила в образце № 2.

С другой стороны, радиационно-химические реакции распада диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  поставляют дополнительные анионные вакансии и электроны, что способствует интенсивному образованию центров окраски (рис. 1, *a*, кривая 2). УФ-спектры демонстрируют значительно большее содержание кислородных дефектов в нижней части кристалла, чем в верхней (рис. 4, *b*). Следовательно, кислородные примеси в образце № 2 находятся не только в виде одиночных диполей, но и в виде агрегатов диполей. Агрегаты диполей стимулируют образование агрегатных центров окраски, причем  $F$ -центры образуются одновременно с  $F$ -агрегатными центрами [25]. Автор работы [10] считает, что реакция (9) в LiF предпочтительнее, чем реакция (8). Следовательно, в результате реакций (8) и (9) образуется некоторый недостаток анионных вакансий по сравнению с электронами. Этим объясняется, что в образце № 2 люминесценция  $F_2$ -центров значительно преобладает над люминесценцией  $F_3^+$ -центров. Таким образом, повышенная концентрация диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  в образце № 2 подавляет образование положительно заряженных ЦО и вызывает эффективное образование нейтральных агрегатных центров окраски.

#### 4. Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Образование электронных и дырочных центров окраски в кристаллах LiF с кислородсодержащими примесями не влияет на создание комплексов с водородной связью, поглощающих в области  $1800\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ . Этот экспериментальный факт ставит под сомнение идентификацию полос в области  $1800\text{--}2300\text{ см}^{-1}$  как принадлежащих центрам типа  $\text{OH} \dots n\text{F}_i^0$ .

Ферми-резонансное расщепление полосы в области  $1800\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ , впервые обнаруженное нами, доказывает, что полосы принадлежат комплексам с сильной водородной связью. Структурными единицами этого комплекса является ион гидроксила  $\text{OH}^-$  и продукт, образовавшийся вследствие радиационного распада иона гидроксила (вероятнее всего, молекула HF).

Градиент суммарной концентрации ЦО в направлении от верха к низу растущего на воздухе кристалла LiF можно объяснить накоплением кислородных примесей в кристалле к концу его роста. Среди кислородных примесей главную роль играют диполи  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  и их агрегаты.

Продукты радиационного распада ионов  $\text{OH}^-$  стимулируют образование положительно заряженных ЦО  $\text{F}_3^+$ , в то время как кислородные диполи  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  и их агрегаты подавляют образование положительно заряженных ЦО.

Радиационная стойкость ионов гидроксила в LiF обусловлена реакциями его восстановления после радиационно-химического распада, вызванными повышенной концентрацией диполей  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  и их агрегатов, поставляющих реагенты восстановления.

#### Список литературы

- [1] А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов, А.В. Егранов. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Наука, Новосибирск (1984). 112 с.
- [2] Н.А. Иванов, Д.В. Иншаков, И.А. Парфианович, В.М. Хулугуров. Письма в ЖТФ **12**, 1250 (1986).
- [3] L.C. Courrol, R.E. Samad, L. Gomes, I.M. Ranieri, S.L. Baldochi, A.Z. de Freitas, N.D. Vieira, Jr., Opt. Lett. **12**, 288 (2004).
- [4] L. Bryukvina. J. Lumin. **162**, 145 (2015).
- [5] T.G. Stoebe. J. Phys. Chem. Solids **28**, 1375 (1967).
- [6] T.G. Stoebe. J. Phys. Chem. Solids **31**, 1291 (1970).
- [7] П.Д. Алексеев, Т.И. Баранов. ФТТ **22**, 1213 (1980).
- [8] Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын. ФТТ **55**, 2183 (2013).
- [9] E. Freytag. Z. Phys. **177**, 206 (1964).
- [10] A. Chandra. J. Chem. Phys. **51**, 1499 (1969).
- [11] Л.И. Брюквина. Изв. вузов. Физика **9**, 101 (1988).
- [12] Л.И. Брюквина, В.М. Хулугуров. ФТТ **30**, 916 (1988).
- [13] Дж. Пиментел, О. Мак-Клелан. Водородная связь. Мир, М. (1964). 462 с.
- [14] A. Novak. Structure Bonding **18**, 177 (1974).
- [15] Н.Д. Соколов. Водородная связь. Наука, М. (1981). 238 с.
- [16] Л.И. Брюквина, В.М. Хулугуров, И.А. Парфианович. ЖПС **48**, 322 (1988).
- [17] R.M. Grant, J.R. Cameron. J. Appl. Phys. **37**, 3791 (1966).
- [18] X.L. Yuan, S.W.S. McKeever. Phys. Status Solidi A **108**, 545 (1988).
- [19] W. Wachter, N.J. Vana, H. Aiginger. Nucl. Instrum. Meth. **175**, 21 (1980).
- [20] N. Takeuchi, K. Inabe, S. Nakamura. J. Mater. Sci. Lett. **2**, 39 (1983).
- [21] А.В. Егранов, Е.А. Раджабов. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах. Наука, Новосибирск (1992). 161 с.
- [22] H. Dotsch, W. Gebhardt, C.H. Martius. Solid State Commun. **3**, 297 (1965).
- [23] M.L. Meistrich. J. Phys. Chem. Solids **29**, 1119 (1968).
- [24] J. Nahum. Phys. Rev. **158**, 814 (1967).
- [25] Б.Д. Лобанов, В.М. Хулугуров, И.А. Парфианович. Изв. вузов. Физика **4**, 81 (1978).