

08,04

Преобразования радиационно-наведенных молекулярных точечных дефектов и центров окраски в кристаллах LiF под воздействием света

© Л.И. Брюквина

Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: lbryukvina@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 23 мая 2019 г.

Принята к публикации 27 мая 2019 г.

Исследовано влияние УФ-света и световых импульсов интегрального света ламп на γ -облученные кристаллы LiF с примесями ионов гидроксила и магния. Изучены оптическое поглощение и люминесценция центров окраски на различных стадиях обесцвечивания в зависимости от времени выдержки кристалла под УФ-светом или от количества импульсов света. Представлены ИК-спектры молекулярных комплексов с водородной связью и ионов гидроксила на разных стадиях высвечивания. Изучено преобразование под действием света комплексов с сильной водородной связью в комплексы со слабой водородной связью, и наоборот. Показано, как молекулярные комплексы с водородной связью с участием гидроксила влияют на преобразования центров окраски в процессе обесцвечивания кристалла.

Ключевые слова: центры окраски, LiF, водородная связь, УФ-излучение, импульсы света.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48260.464

1. Введение

Кристаллы фторида лития (LiF) являются идеальными объектами для изучения фундаментальных явлений на уровне точечных дефектов [1–8], а также широко применяются в дозиметрии [9–13] и лазерной физике [14–16]. Особый интерес вызывают исследования, связанные с созданием микроструктур и устройств во фторидах щелочного металла высокоинтенсивными фемтосекундными лазерными импульсами [17–22]. Для создания люминесцентных центров окраски (ЦО), которые лежат в основе применений кристаллов, создаются специальные условия выращивания кристаллов и последующей радиационной обработки. Чтобы получить максимальную концентрацию требуемых ЦО и избежать лазерных потерь, вызванных светорассеивающими наночастицами, в расплав вводят примеси ионов гидроксила (OH^-) и двухвалентных металлов (Me^{2+}), а кристаллы облучают ионизирующим излучением при низкой температуре. Примесь ионов гидроксила в кристалле под действием радиации распадается на кислородные и водородные дефекты, которые участвуют в стабилизации лазерно-активных ЦО. Среди таких центров — F_2^+ , F_3^+ , F_2^- и другие. Также кислородные и водородные дефекты участвуют вместе с ионами и молекулами фтора в образовании молекулярных комплексов с водородной связью (МК с Н-связью). Природа МК с Н-связью и идентификация колебательных ИК-полос МК с Н-связью и U_1 -центров (ионов водорода в междоузлии) до сих пор являются дискуссионными [5,8,23–36]. Вследствие воздействия ионизирующего излучения в кристалле

создаются ЦО, молекулярные дефекты, наночастицы лития (коллоиды лития) и скопления пузырьков газа фтора [2,37–41]. Преобразования точечных дефектов продолжают при последующем воздействии световых импульсов на кристалл [37,42–47]. Укрупнение точечных дефектов может достичь такого уровня, что становится сложно обнаруживать их наличие в кристалле с помощью оптической и ИК-спектроскопии и люминесценции. Однако термический отжиг при температуре, близкой к температуре плавления, позволяет, хотя и с потерями анионов, восстановить после этих преобразований решетку кристалла. В настоящей работе показано, как фотоиндуцированное движение точечных дефектов приводит к трансформации кристаллической решетки и взаимному превращению одних молекулярных комплексов в другие. Также была поставлена цель выяснения влияния радиационно-созданных МК с Н-связью на эффективность образования ЦО.

2. Экспериментальная часть

Кристаллы LiF:OH и LiF:OH, Mg были выращены методом Киропулоса на воздухе. Для получения в кристалле LiF:OH, Mg комплексов $\text{Mg}^{2+}\text{OH}^-\text{OH}^-V_c^-$ [48,49] в расплав вводилась примесь соли MgF_2 (1 mass%). Содержание гидроксил-ионов в кристалле оценивалось по ИК-спектрам ионов OH [48,49]. Кристаллы были подвергнуты γ -облучению источника Co^{60} различными дозами и при разных условиях. Для облучения кристаллов УФ-светом применялись водородная лам-

па ВМФ-25 и дейтериевая ДНУ-170. Для выяснения воздействия импульсов интегрального света на МК с Н-связью ЦО обесцвечивались ксеноновой импульсной лампой ИФП-800 при $T \sim 290$ К. Электрическая энергия импульса была равной 625 Дж при длительности 10^{-3} с и периоде следования 10^{-15} с. Диапазон излучения лампы ИФП-800 включает УФ-, видимую и ИК-области спектра. Измерения ИК-спектров выполнялись с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70. Спектры оптического поглощения в УФ- и видимой области измерялись спектрометром UV-3600 Shimadzu. Спектры оптического поглощения образца, высвечиваемого лампой ДНУ-170, были записаны с использованием спектрофотометра СФ-20. С помощью электрофлюорофотометра RF-5301РС фирмы Shimadzu изучалась люминесценция некоторых образцов.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Преобразование МК с Н-связью с $\nu = 1900\text{--}2200$ cm^{-1} и ЦО под действием УФ-излучения

В работах [33,50] указывалось, что при воздействии света на γ -облученные кристаллы LiF:OH и NaF:OH в зависимости от экспозиции происходит частичное или полное обесцвечивание ЦО, тогда как радиационно-наведенные полосы поглощения в области $1900\text{--}3800$ cm^{-1} остаются без изменения. В связи с этим делается вывод об отсутствии влияния центров с полосами в области $1900\text{--}3800$ cm^{-1} на фотопреобразования ЦО. Для выяснения степени влияния МК с Н-связью, поглощающих в области $1900\text{--}3800$ cm^{-1} , на ЦО произведено обесцвечивание радиационно-обработанного кристалла LiF:OH (коэффициент поглощения примеси OH^- в необлученном кристалле ~ 0.9 cm^{-1}) УФ-излучением ламп: водородной ВМФ-25 и дейтериевой ДНУ-170. Колебательные ИК-спектры кристалла LiF:OH представлены на рис. 1.

Рис. 1 демонстрирует, что ИК-спектр молекулярных комплексов с водородной связью при воздействии света на радиационно-обработанный кристалл кардинально изменяется (в отличие от результатов статей [33,50]). В γ -облученном кристалле присутствуют комплексы с полосой при $\nu_{\text{max}} = 2200$ cm^{-1} (рис. 1, кривая 2). При обесцвечивании они разрушаются. При этом происходит образование широкой слабо интенсивной полосы при $\nu = 2600\text{--}3700$ cm^{-1} (рис. 1, кривая 3) и очень незначительное восстановление полосы ионов гидроксила ($\nu_{\text{max}} = 3730$ cm^{-1}). Таким образом, МК с сильной Н-связью типа $(\text{OHF})^-$ ($\nu = 2000\text{--}2200$ cm^{-1}) распадаются и под воздействием УФ-излучения частично превращаются в МК со слабой Н-связью типа $\text{OH} \dots \text{F}$ и $\text{OH} \dots \text{O}$ ($\nu = 2600\text{--}3700$ cm^{-1}) (рис. 1, кривая 3) [26,32,51].

Преобразования ЦО в процессе обесцвечивания лампой ВМФ-25 были следующими. В течение все-

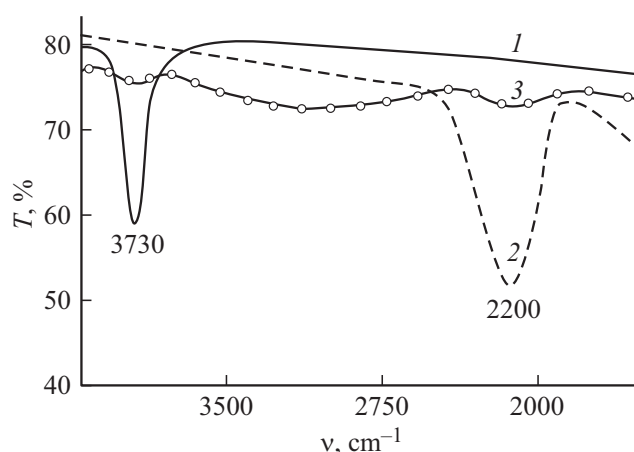


Рис. 1. ИК-спектры пропускания кристалла LiF:OH: необлученного (1), γ -облученного до дозы $5.16 \cdot 10^4$ С/кг при $T = 195$ К (2) и обесцвеченного в течение 50 h лампой ВМФ-25 (3). Температура измерения 300 К.

го времени высвечивания (50 h) происходило уменьшение полосы F_2 -центров (445 nm). После 8 часов от начала высвечивания наблюдалось увеличение R_1 , R_2 -полос F_3 -центров (316 и 378 nm, соответственно) и полос в области F_4 -центров и наночастиц лития (500–550 nm) [38,40,43,47,52–54]. На следующей стадии обесцвечивания (30 h от начала высвечивания) все полосы уменьшились. Наконец, после 50 h обесцвечивания в спектре остались небольшие по интенсивности полоса F -центров (или в области F -центров) и широкая полоса с максимумом длин волн около 500 nm, соответствующая коллоидам лития. Также, возможно, в эту полосу внесло вклад поглощение до конца не разрушившихся F_4 -центров.

Таким образом, ЦО в кристалле фторида лития под действием УФ-света лампы ВМФ-25 практически разрушились; образовались металлические коллоиды лития и, вероятно, скопления галоидных дефектов или анионных вакансий, необходимые для выравнивания зарядов [39]. Одновременно упали в интенсивности ИК-полосы комплексов с водородной связью.

Был также измерен спектр поглощения в ВУФ-области спектра. В спектре обесцвеченного в течение 50 h кристалла присутствовала единственная полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 124$ nm, приписываемая в [55] поглощению ионов OH^- в LiF. Присутствие полосы поглощения ионов OH^- в ВУФ-спектре и практическое отсутствие ее в колебательном ИК-спектре свидетельствуют о том, что подавляющая часть ионов гидроксила не распалась на кислородные и водородные дефекты под воздействием γ - и УФ-излучений. Ионы OH^- образовали комплексы с сильной Н-связью с полосой при $\nu_{\text{max}} = 2200$ cm^{-1} [31,32], поэтому полоса ионов OH^- с $\nu_{\text{max}} = 3730$ cm^{-1} не проявилась в ИК-спектре (рис. 1, кривая 2).

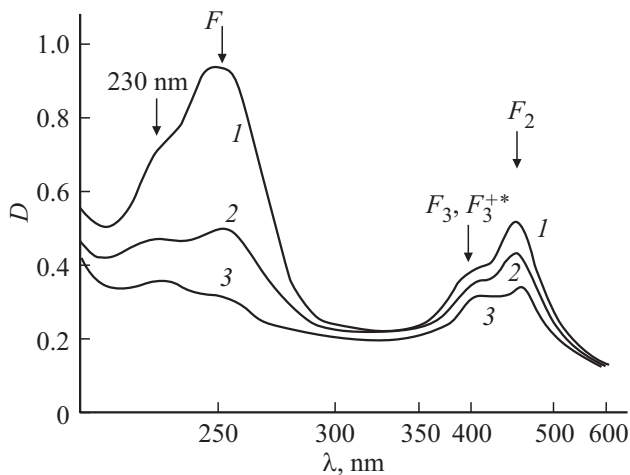


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристалла LiF:OH, γ -облученного до дозы $5.16 \cdot 10^4$ C/kg при $T = 195$ K и обесцвеченного лампой ДНУ-170 в течение 5.5 h (1), 7.5 h (2) и 11.5 h (3). Температура измерения 300 K.

При обесцвечивании лампой ДНУ-170 вначале наблюдались уменьшение полос F и F_2 , небольшой рост R_2 -полосы F_3 -центров и увеличение поглощения в области полос F_2^+ и F_4 . Затем все полосы стали уменьшаться. Стадии обесцвечивания, когда происходило уменьшение интенсивности полос всех ЦО, показаны на рис. 2.

Благодаря высокой интенсивности F -полосы, изменение концентрации F -центров при обесцвечивании лампой ДНУ-170 (рис. 2) возможно было наблюдать на кристалле малой толщины, поэтому толщина кристалла была выбрана ~ 0.57 mm. После обесцвечивания в течение 50 h в спектре поглощения при азотной температуре наблюдались бесфононные линии $\lambda_1 = 421$ nm и $\lambda_2 = 484$ nm. Бесфононная линия $\lambda_1 = 421$ nm, предположительно, может принадлежать центрам F_3^{+*} , где обозначение „*“ означает F_3^+ -подобные центры, т.е. $F_3^+O_2^-$ (стабилизированные двузарядным ионом кислорода ЦО F_3^+), хотя окончательная идентификация будет сделана позднее. Среди известных бесфононных линий [56–60] $\lambda_1 = 421$ nm не наблюдается. Бесфононная линия $\lambda_2 = 484$ nm может принадлежать ЦО F_3^{+*} . В работах [56–60] бесфононную линию центров F_3^{+*} ($\lambda = 487.4$ nm) наблюдали при температуре около 4 K. Отличие полученного нами значения $\lambda_2 = 484$ nm на 3.4 nm можно, вероятно, объяснить тем, что вокруг центров F_3^{+*} в обесцвеченном кристалле находятся влияющие на них молекулярные дефекты.

Изучение люминесценции показало, что при возбуждении светом с $\lambda_{\max} = 380$ nm наблюдалось свечение с $\lambda_{\max} = 495$ nm, соответствующее центрам F_3^{+*} . Люминесценция F_3^+ -подобных центров с $\lambda_{\max} = 480$ nm при возбуждении светом с $\lambda_{\max} = 380$ nm наблюдалась и в работе [61]. Однако в названной работе природа F_3^+ -подобных центров не обсуждается. При возбуждении светом с $\lambda_{\max} = 260$ и 440 nm наблюдалось свечение

с максимумом при $\lambda_{\max} = 520$ nm. Это свечение центра F_3^+ , возбуждаемое через высокоэнергетический переход центра. Авторы работы [61] указывают на наличие такого перехода при $\lambda_{\max} = 245$ nm у центра F_3^+ . На рис. 2 видно, что в области поглощения F -центров наблюдается полоса около $\lambda \sim 230$ nm. Она уменьшается пропорционально уменьшению полосы F_3^+ в видимой области. Вероятно, это высокоэнергетический переход центров F_3^+ . Люминесценция центров F_3^+ с $\lambda_{\max} = 525$ nm, возбуждаемая светом с $\lambda_{\max} = 446$ nm при температуре 4.2 K, наблюдалась, например, в работе [62]. Таким образом, можно отметить, что после обесцвечивания в кристалле зафиксированы более сложные агрегатные центры окраски, чем F_2 . Бесфононная линия центров F_2 , которую наблюдали в работе [63], нами не была обнаружена.

В процессе обесцвечивания лампой ДНУ-170, как и в процессе обесцвечивания лампой ВМФ-25, в колебательной ИК-области полоса при $\nu = 2000\text{--}2200$ cm^{-1} уменьшалась в интенсивности (рис. 1). В области $\nu = 2800\text{--}3800$ cm^{-1} после обесцвечивания измеримых изменений не произошло. В ИК-спектре кристалла, обесцвеченного лампой ДНУ-170, примесь „свободного“ гидроксидла с $\nu_{\max} = 3730$ cm^{-1} не проявилась. Возможно, появление полос в области $\nu = 2800\text{--}3800$ cm^{-1} не было зафиксировано по причине малой толщины кристалла.

Таким образом, в процессе обесцвечивания УФ-излучением происходит уменьшение полосы МК с сильной Н-связью $(\text{OHF})^-$ при $\nu = 2000\text{--}2200$ cm^{-1} и появление мало интенсивной полосы МК со слабой Н-связью при $\nu = 2800\text{--}3800$ cm^{-1} (рис. 1). U -центры (ионы водорода H^- , замещающие ионы фтора F^- в узлах кристаллической решетки) в обесцвечиваемых кристаллах зафиксированы не были. В процессе обесцвечивания УФ-излучением кристалла LiF:OH наряду с преобразованием полос поглощения МК с Н-связью при $\nu = 2000\text{--}2200$ cm^{-1} в МК с Н-связью при $\nu = 2800\text{--}3800$ cm^{-1} происходило уменьшение интенсивности всех полос МК с Н-связью. Преобразования ЦО при обесцвечивании обеими УФ-лампами были похожими и заключались в следующем. Во-первых, концентрация простых ЦО, таких как F - и F_2 -центры, в течение обесцвечивания постоянно уменьшалась. Во-вторых, происходило укрупнение ЦО, вплоть до образования наночастиц лития.

Малую интенсивность ИК-полос МК с Н-связью, оставшихся после оптического обесцвечивания, можно объяснить, во-первых, разрушением части комплексов с Н-связью, во-вторых, укрупнением и усложнением галогидных дефектов и молекулярных кислородсодержащих комплексов, участвующих в Н-связи [32,37,39]. Это приводит к преобразованию МК с Н-связями с простыми дефектами в МК, содержащие более сложные и крупные молекулярные дефекты, и, в конечном счете, к уменьшению концентрации МК с Н-связями, включающими эти более крупные дефекты, что соответствует уменьшению

интенсивности полос поглощения в ИК-спектре в области $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$.

3.2. Преобразование МК с Н-связью при $\nu = 1800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ и ЦО под действием импульсов интегрального света в кристаллах LiF с примесями ионов гидроксила и магния

В ИК-спектрах исходно выращенных кристаллов LiF:OH, Mg наблюдались узкие полосы поглощения в области $3550\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, принадлежащие комплексам $\text{Mg}^{2+}\text{OH}^-\text{OH}^-V_c^-$, и полоса поглощения с $\nu_{\text{max}} = 3730\text{ cm}^{-1}$, принадлежащая „свободным“ ионам OH^- , не возмущенным примесями [48,49].

Исследовались два типа кристаллов. К первому типу относятся кристаллы LiF:OH, Mg, облученные до доз, при которых в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения ионов гидроксила ($3550\text{--}3740\text{ cm}^{-1}$) и радиационно-наведенная широкая полоса при $\nu = 2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3, кривая 1).

Ко второму типу относятся кристаллы LiF:OH, облученные до доз, при которых в ИК-спектрах присутствует только радиационно-наведенная полоса при $\nu = 1800\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, кривая 1).

Воздействие света произвело радикальные изменения в ИК-спектре. При измерении ИК-спектров кристаллов первого типа после 290 импульсов было замечено исчезновение из спектра колебательных полос поглощения гидроксила ($3550\text{--}3740\text{ cm}^{-1}$) и уменьшение интенсивности полосы $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3, кривая 2). Одновременно выросла в интенсивности полоса $1800\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, которая обычно появляется в спектрах исходных кристаллов LiF:OH и LiF:OH, Mg, γ -облученных до высоких доз ионизирующего излучения. При увеличении числа импульсов до 615 произошло существенное уменьшение всех полос (рис. 3, кривая 3).

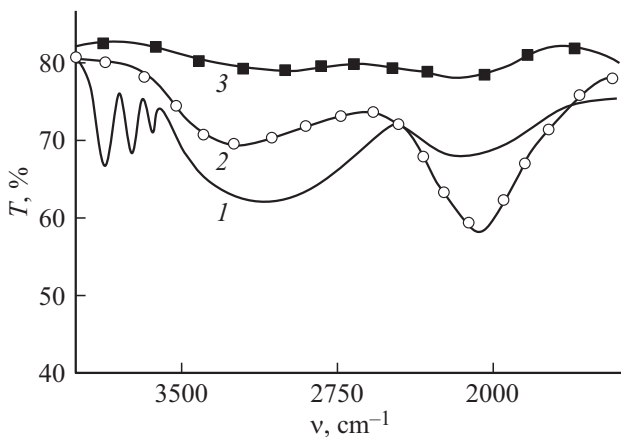


Рис. 3. ИК-спектры кристалла LiF:OH, Mg 1-го типа: γ -облученного (1) и обесцвеченного 290 (2) и 615 (3) импульсами ксеноновой лампы ИФП-800. Температура измерения 300 К.

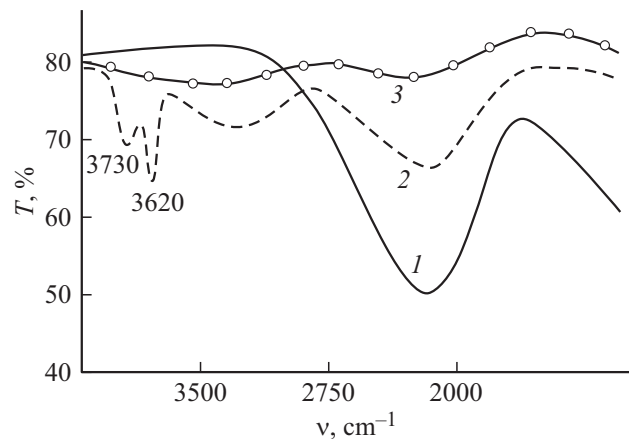


Рис. 4. ИК-спектры кристалла LiF:OH 2-го типа: γ -облученного (1) и обесцвеченного 290 (2) и 520 (3) импульсами ксеноновой лампы ИФП-800. Температура измерения 300 К.

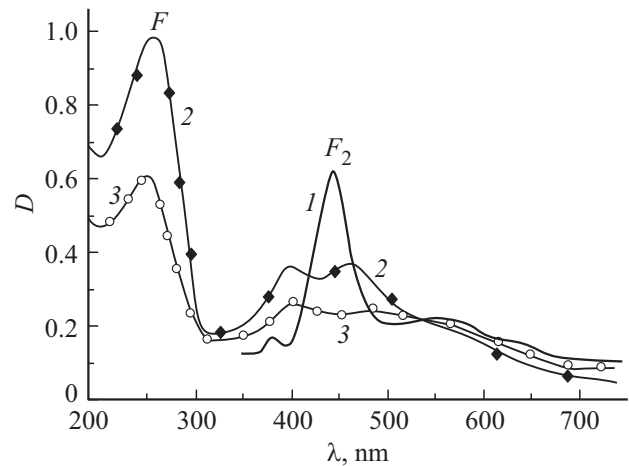


Рис. 5. Спектры оптического поглощения кристалла LiF:OH, Mg 1-го типа: γ -облученного (1) и обесцвеченного 290 (2) и 615 (3) импульсами ксеноновой лампы ИФП-800. Температура измерения 300 К.

В процессе высвечивания постоянно уменьшалась концентрация F - и F_2 -центров (рис. 5).

На рис. 5 (кривая 1) не показано поглощение F -центров в области 250 nm , из-за его высокой интенсивности. При 290 импульсах увеличилась концентрация центров F_3 ($\sim 380\text{ nm}$), F_3^+ , F_3^{+*} и F_4 ($\sim 370\text{--}550\text{ nm}$) (рис. 5, кривая 2). При 615 импульсах остались небольшие полосы в области центров F , F_3 , F_3^+ и F_3^{+*} , а также полосы поглощения центров F_4 и коллоидов в области $480\text{--}550\text{ nm}$ (рис. 5, кривая 3).

Результатом этого эксперимента являются характерные проявления образования водородных связей в кристаллах фторида лития. Очевидно, что исчезновение полос поглощения $\text{Mg}^{2+}\text{OH}^-\text{OH}^-V_c^-$ комплексов ($3550\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) и „свободного“ гидроксила ($\nu_{\text{max}} = 3730\text{ cm}^{-1}$) при высвечивании ксеноновой лампой не могло быть вызвано непосредственным разру-

шением ионов гидроксидов, так как для проверки было проведено высвечивание необлученного кристалла, и полосы поглощения ионов OH^- не изменились в интенсивности. Исчезновение (рис. 3, кривая 2) полос поглощения ионов OH^- можно объяснить следующим образом. В процессе высвечивания происходит уменьшение концентрации электронных и, соответственно, дырочных ЦО, которое связано, с одной стороны, с рекомбинацией электронных и дырочных ЦО, а с другой стороны, с образованием наночастиц лития и скоплений атомов фтора. В процессе светоиндуцированной миграции электронных и дырочных центров окраски ионы OH^- захватывают галоидные дефекты и образуют МК с Н-связью типа $\text{OH} \dots \text{F}$. Это приводит к исчезновению из ИК-спектра поглощения ионов OH^- (рис. 3, кривая 2), поскольку МК с Н-связью ионов OH^- имеют широкие полосы поглощения в более длинноволновой области, чем ионы OH^- , не связанные водородной связью. Молекулы фтора взаимодействуют с молекулами водорода, образуя молекулы HF . Молекулы HF образуют сильные Н-связи типа $\text{OH}^- \dots \text{FH} \dots \text{OH}^-$ или $\text{OH}^- \dots \text{F} \dots \text{HF}$, которые можно записать в виде $(\text{OHF})^-$ [32]. Вследствие этого происходит увеличение поглощения в области сильных Н-связей при $\nu = 1800\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$. Общее уменьшение интенсивности полосы $2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ в процессе высвечивания вызвано тем, что, во-первых, поглощающие в этой области комплексы со слабыми Н-связями $\text{OH} \dots \text{F}$, $\text{FH} \dots \text{O}$, $\text{OH} \dots \text{O}$ и $\text{FH} \dots \text{F}$ частично разрушаются. Во-вторых, укрупнение и усложнение галоидных дефектов и молекулярных кислородсодержащих дефектов, участвующих в Н-связи, приводит к преобразованию МК с Н-связями с простыми дефектами в МК, содержащие более сложные и крупные молекулярные дефекты, и, в конечном счете, к уменьшению концентрации МК с Н-связями, включающими эти более крупные дефекты.

Образование наночастиц лития авторы работ [37,64,65] объясняют тем, что оптически освобождаемые электроны из F -центров захватываются ионами металла, находящимися в непосредственной близости от так называемых квазиколлоидных частиц, и вызывают их рост. Также укрупнение наночастиц металла можно объяснить теорией созревания Оствальда. В соответствии с этой теорией, согласно Лифшицу и Слезову [66], наступает стадия, когда зерна (в нашем случае — наночастицы лития) достаточно велики и степень пересыщения становится чрезвычайно малой. В нашем случае такая стадия наступает при воздействии большого количества импульсов или большом времени световой экспозиции. На этой стадии становится возможным основным процесс — слияние: крупные зерна (наночастицы лития) „поглощают“ мелкие зерна (крупные зерна растут за счет растворения мелких зерен), что и происходит в высвеченных нами кристаллах [54]. Для выравнивания зарядов в кристалле осуществляется уход ионов галоида или сток анионных вакансий. Таким путем происходит укрупнение имеющихся галоидных центров

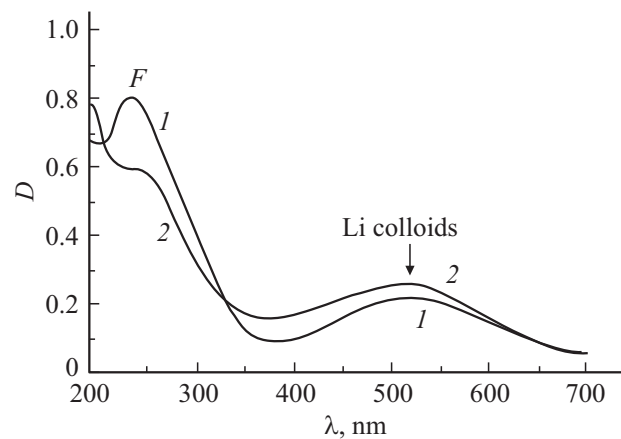


Рис. 6. Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{LiF}:\text{OH}$ 2-го типа, обесцвеченного 290 (1) и 520 (2) импульсами ксеноновой лампы ИФП-800. Температура измерения 300 К.

в кристалле, и создается возможность для образования Н-связи между гидроксидом и его агрегатами, с одной стороны, и кластерами из атомов и ионов фтора, с другой стороны. В связи с укрупнением общее количество комплексов с Н-связью уменьшается, и интенсивность всех полос падает (рис. 3, кривая 3).

При обесцвечивании ксеноновой лампой кристаллов 2-го типа происходит обратное по сравнению с кристаллами 1-го типа преобразование МК с Н-связью: полоса при $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$ уменьшается, появляется полоса при $\nu = 2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4).

В данном случае происходит превращение кристалла 2-го типа в кристалл 1-го типа с восстановлением примеси ионов гидроксидов (рис. 4, кривая 2). Таким образом, происходит распад и превращение сильной Н-связи типа $(\text{OHF})^-$ ($\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$) в слабые Н-связи типа $\text{OH} \dots \text{F}$, $\text{FH} \dots \text{O}$, $\text{OH} \dots \text{O}$ и $\text{FH} \dots \text{F}$ ($\nu = 2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$), а также распад комплексов $(\text{OHF})^-$ с восстановлением ионов гидроксидов. При дальнейшем обесцвечивании происходит уменьшение всех полос комплексов с Н-связями и „исчезновение“ полос поглощения ионов гидроксидов (рис. 4, кривая 3). Поведение ЦО в кристалле 2-го типа было другим. В этом случае стадия появления полосы $2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ и восстановления примеси гидроксидов (рис. 4, кривая 2), а затем стадия „исчезновения“ примеси ионов гидроксидов и уменьшения всех полос комплексов с Н-связью (рис. 4, кривая 3) наблюдались в кристаллах, в которых все центры окраски были уже практически высвечены. В оптических спектрах этих кристаллов остались только незначительная по интенсивности F -полоса ($\sim 250 \text{ nm}$) и широкая полоса коллоидов ($\sim 510\text{--}520 \text{ nm}$) (рис. 6, кривые 1 и 2).

Таким образом, можно отметить, что преобразование МК с Н-связью одного типа в другой (комплексов с $\nu = 1800\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$ в комплексы с $\nu = 2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$, и наоборот) в процессе оптическо-

го обесцвечивания происходят вне связи с преобразованиями каких-либо определенных видов центров окраски.

При обесцвечивании кристаллов 2-го типа после 290 импульсов появилась узкая полоса поглощения с $\nu_{\max} = 3620 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, кривая 2), тогда как в необлученном кристалле была только полоса „свободного“ гидроксила с $\nu_{\max} = 3730 \text{ cm}^{-1}$. По данным работы [49], эта полоса принадлежит колебаниям ионов гидроксила около ионов Mg^{2+} . Так как в необлученном кристалле этой полосы не было, то, очевидно, полоса 3620 cm^{-1} не связана с возмущением гидроксила ионами магния. Эта полоса может появиться из-за поглощения ионов гидроксила в конфигурациях, которые реализуются как в случае обесцвечивания, так и в необлученных кристаллах $\text{LiF}:\text{OH}$, Mg в процессе выращивания, например, в конфигурациях Н-связи типа $\text{OH} \dots \text{OH}$.

4. Заключение

Воздействие УФ-света и импульсов интегрального света вызывает значительные преобразования радиационно-наведенных молекулярных комплексов с водородной связью в кристаллах LiF с примесями гидроксила и магния. Одновременно с этими процессами происходит укрупнение центров окраски вплоть до образования литиевых наночастиц и, в соответствии с зарядовым равенством, пузырьков газа фтора.

В процессе обесцвечивания УФ-светом γ -облученных кристаллов LiF с примесями ионов OH^- и Mg^{2+} произошло разрушение МК с сильной Н-связью с ИК-полосой при $\nu = 2000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ и появление МК со слабой Н-связью при $\nu = 2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$. Наряду с этими преобразованиями наблюдалось уменьшение концентрации ЦО F и F_2 и увеличение концентрации агрегатных ЦО. При увеличении времени обесцвечивания концентрация всех МК с Н-связью резко уменьшилась. В спектре оптического поглощения при этом осталась только слабо интенсивная полоса металлических наночастиц лития.

В кристаллах $\text{LiF}:\text{OH}$, Mg в процессе обесцвечивания импульсами света (в диапазоне от УФ- до ИК-области спектра) произошло преобразование МК со слабой Н-связью при $\nu = 2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ в МК с сильной Н-связью при $\nu = 1800\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$. При этом уменьшение интенсивности ИК-полосы при $\nu = 2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ и увеличение интенсивности ИК-полосы при $\nu = 1800\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ сопровождалось исчезновением из ИК-спектра полос поглощения ионов гидроксила в „свободной“ форме и в комплексах с ионами магния. Исчезновение из ИК-спектра полос поглощения ионов гидроксила при $\nu = 3530\text{--}3750 \text{ cm}^{-1}$ объясняется тем, что воздействие света инициировало образование водородной связи ионов гидроксила с другими молекулярными дефектами.

В кристаллах $\text{LiF}:\text{OH}$ в процессе обесцвечивания импульсами света (в диапазоне от УФ- до ИК-области спектра) произошло обратное преобразование: полоса

при $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$ уменьшилась, появилась полоса при $\nu = 2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ и восстановились ионы гидроксила с $\nu_{\max} = 3730 \text{ cm}^{-1}$ и с $\nu_{\max} = 3620 \text{ cm}^{-1}$. Поскольку в спектре исходного необлученного кристалла наблюдалась только полоса с $\nu_{\max} = 3730 \text{ cm}^{-1}$, то можно сделать вывод, что полоса с $\nu_{\max} = 3620 \text{ cm}^{-1}$ появилась под воздействием света, который перегруппировал ионы гидроксила. В результате этого в кристалле реализовались конфигурации, которые обычно реализуются в необлученных кристаллах $\text{LiF}:\text{OH}$, Mg в процессе выращивания. Такими конфигурациями могут быть МК с Н-связью типа $\text{OH} \dots \text{OH}$.

Преобразования радиационно-наведенных МК с Н-связью под действием света в кристаллах $\text{LiF}:\text{OH}$ и $\text{LiF}:\text{OH}$, Mg происходили независимо от преобразований ЦО. Закономерности преобразования ЦО во всех высвечиваемых кристаллах были одинаковыми, тогда как МК с Н-связью преобразовывались разными способами, которые могли быть прямо противоположными.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта П.10.1.2 программы П.10.1. фундаментальных исследований СО РАН на 2017–2020 гг.

Благодарности

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.А. Иванов, С.А. Небогин, Л.И. Брюквина. Изв. РАН. Сер. физ. **83**, 365 (2019).
- [2] R.M. Montereali, F. Bonfigli, F. Menchini, M.A. Vincenti. ФНТ **38**, 8, 976 (2012).
- [3] S.A. Nebogin, N.A. Ivanov, L.I. Bryukvina, N.V. Shipitsin, A.E. Rzhchitskii, V.L. Papernyi. Photonics Nanostructures: Fundam. Appl. **29**, 36 (2018).
- [4] A. Belsky, A. Gektin, S. Gridin, I. Boyarintsev. Rad. Meas. **56**, 23 (2013).
- [5] С.А. Небогин, Л.И. Брюквина, Н.А. Иванов, Д.С. Глазунов. ФТТ **59**, 1119 (2017).
- [6] А.Т. Акилбеков, А.В. Русакова, А.К. Даулетбекова, М.В. Колобердин, М.Ж. Байжуманов, М.В. Здоровец. Изв. РАН. Сер. физ. **78**, 738 (2014).
- [7] M. Izerrouken, L. Guerbous, A. Meftah. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **613**, 9 (2010).
- [8] Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын. ФТТ **55**, 2183 (2013).
- [9] A.J. Bos. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **184**, 3 (2001).
- [10] А.А. Шалаев, Н.С. Бобина, А.С. Паклин, Р.Ю. Шендрик, А.И. Непомнящих. Изв. РАН. Сер. физ. **79**, 287 (2015).
- [11] M.A. Ali Omer, A.A. Alsayyari, J.Y. Tamboul, R.B. Ali, A.A. Ahmed, A. Abukonna. Open J. Biophys. **7**, 14 (2017).

- [12] M.K. Shoushtari, M. Zahedifar, E. Sadeghi. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **887**, 128 (2018).
- [13] N. Salah, P.D. Sahare, A.A. Rupasov. J. Lumin. **124**, 357 (2007).
- [14] T.T. Basiev, S.V. Vassiliev, V.A. Konjushkin, V.P. Gapontsev. Opt. Lett. **31**, 2154 (2006).
- [15] N.A. Ivanov, D.V. Inshakov, V.M. Khulugurov. Laser Phys. **7**, 416 (1997).
- [16] V. Khulugurov, N. Ivanov, B.C. Kim, A. Mayorov, D. Bordzilovskiy, V. Masycheva, E. Danilenko, M.K. Chung. Proc. SPIE **4615**, 180 (2002).
- [17] L.C. Courrol, R.E. Samad, L. Gomes, I.M. Ranieri, S.L. Baldochi, A.Z. de Freitas, N.D. Viera, Jr. Opt. Express **12**, 2, 288 (2004).
- [18] L. Bryukvina. J. Lumin. **162**, 145 (2015).
- [19] L.I. Bryukvina, E.V. Pstryakov, A.V. Kirpichnikov, E.F. Martynovich. Opt. Commun. **330**, 56 (2014).
- [20] T. Kurobori, T. Sakai, S. Aoshima. Phys. Status Solidi A **204**, 699 (2007).
- [21] Л.И. Брюквина, С.В. Липко, А.В. Кузнецов, Е.Ф. Мартынович. Неорган. материалы **50**, 675 (2014).
- [22] L.I. Bryukvina, A.V. Kuznetsov, L.F. Suvorova, E.F. Martynovich. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. **78**, 12, 1374 (2014).
- [23] Л.А. Лисицына, Р.Н. Касымканова, Д.Б. Есильбаев, А.К. Даулетбекова. ФТТ **55**, 953 (2013).
- [24] L. Lisitsyna, R. Kassymkanova, V. Lisitsyn. Adv. Mater. Res. **880**, 62 (2014).
- [25] T. Inerbaev, A. Dauletbekova, A. Abdrakhmetova. Physica B **521**, 258 (2017).
- [26] С.А. Небогин, Л.И. Брюквина, Н.А. Иванов, М.Д. Зимин. Хим. физика **37**, 11 (2018).
- [27] A. Dauletbekova, L. Lisitsyna, V. Korepanov, V. Lisitsyn, L. Trefilova, R. Kassymkanova. Phys. Status Solidi C **10**, 263 (2013).
- [28] Z.G. Akhvlediani, K.I. Berg, G. Berg. Cryst. Lattice Defects **8**, 167 (1980).
- [29] T. Kamikawa. Phys. Status Solidi B **68**, 639 (1975).
- [30] P.D. Alekseev, G.I. Baranov, E.P. Kurakina, K.A. Maltsev. Phys. Status Solidi B **120**, K119 (1983).
- [31] Л.И. Брюквина. Изв. вузов. Физика **9**, 101 (1988).
- [32] L.I. Bryukvina, N.A. Ivanov. J. Fluorine Chem. **192**, 124 (2016).
- [33] Л.Ф. Ворожейкина, Н.В. Албуташвили, К.Д. Татишвили. Оптика и спектроскопия **60**, 535 (1986).
- [34] Z. Akhvlediani, V. Kvatchadze. Phys. Status Solidi C **4**, 1163 (2007).
- [35] Н.Т. Максимова, В.М. Костюков, А.А. Иноземцева. Изв. РАН. Сер. Физ. **81**, 1279 (2017).
- [36] L.I. Bryukvina, N.A. Ivanov, D.S. Glazunov. AIP Conf. Proc. **2069**, 020008 (2019).
- [37] A.E. Hughes, S.C. Jain. Adv. Phys. **28**, 717 (1979).
- [38] C. Trautmann, K. Schwartz, J.M. Costantini. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **146**, 367 (1998).
- [39] V.I. Dubinko, A.A. Turkin, D.I. Vainshtein, H.W. den Hartog. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **166-167**, 561 (2000).
- [40] K.Schwartz, A.E. Volkov, M.V. Sorokin, R. Neumann, C. Trautmann. Phys. Rev. B **82**, 144116 (2010).
- [41] И.С. Радченко. ФТТ **11**, 1829 (1969).
- [42] J.L. Paul, A.B. Scott. Phys. Status Solidi B **52**, 581 (1972).
- [43] A.T. Davidson, K. Schwartz, J.D. Comins, A.G. Kozakiewicz, M. Toulemonde, C. Trautmann. Phys. Rev. B **66**, 214102 (2002).
- [44] A.E. Hughes. Rad. Effects **74**, 57 (1983).
- [45] S.C. Jain, A.E. Hughes. J. Matter. Sci. **13**, 1611 (1978).
- [46] Л.И. Брюквина, С.В. Липко, Е.Ф. Мартынович. Поверх. рентген. синхротрон. нейтрон. исслед. **7**, 1 (2013).
- [47] Л.И. Брюквина, Е.Ф. Мартынович. ФТТ **54**, 2248 (2012).
- [48] T.G. Stoebe. J. Phys. Chem. Solids **28**, 1375 (1967).
- [49] T.G. Stoebe. J. Phys. Chem. Solids **31**, 1291 (1970).
- [50] Л.Ф. Ворожейкина. ЖПС **37**, 122 (1982).
- [51] N.A. Ivanov, L.I. Bryukvina, D.S. Glazunov. IOP Conf. Ser.: J. Phys. **1115**, 052031 (2018).
- [52] J. Nahum, D.A. Wiegand. Phys. Rev. **154**, 817 (1967).
- [53] V.V. Ter-Mikirtychev, T. Tsuboi. Prog. Quant. Electr. **20**, 219 (1996).
- [54] L. Bryukvina, N. Ivanov, S. Nebogin. J. Phys. Chem. Solids **120**, 133 (2018).
- [55] A. Watterich, I. Foldvary, R. Voszka. J. de Phys. Colloque C6 **41**, C6-169 (1980).
- [56] A.E. Hughes, W.A. Runciman. Proc. Phys. Soc. **86**, 615 (1965).
- [57] G. Baumann, W. Osten, W. Waidelich. Z. Angew. Phys. **22**, 246 (1967).
- [58] G. Johansson, W. Osten, R. Piehe, W. Waidelich. Phys. Status Solidi **34**, 699 (1969).
- [59] Y. Kazumata, T. Kamikawa, K. Ozawa. Phys. Status Solidi **17**, 131 (1966).
- [60] Y. Farge, G. Toulouse, M. Lambert. J. de Phys. Colloque **27**, 287 (1966).
- [61] А.Г. Базылев, В.С. Калинов, С.А. Михнов, С.И. Овсяйчук, К. Скаварда до Кармо. ЖПС **57**, 504 (1992).
- [62] A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, A.V. Mudryi, V.N. Pavlovskii, L.P. Runets, I.E. Svitsiankou. J. Lumin. **172**, 147 (2016).
- [63] W. Conway, B.R. Reddy, R.R. Kallur. J. Lumin. **107**, 249 (2004).
- [64] A.B. Lidiard. Z. Phys. Chem. **206**, 219 (1998).
- [65] F. Seitz. Rev. Mod. Phys. **18**, 384 (1946).
- [66] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 479 (1958).

Редактор Е.В. Толстякова