

А. В. Егранов
Е. А. Раджабов

Спектроскопия
кислородных
и водородных
примесных
центров
в щелочно-
галогидных
кристаллах

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. АКАДЕМИКА А.П.ВИНОГРАДОВА

А.В.ЕГРАНОВ Е.А.РАДЖАБОВ

СПЕКТРОСКОПИЯ
КИСЛОРОДНЫХ
И ВОДОРОДНЫХ
ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ
В
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ
КРИСТАЛЛАХ

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
А.И. Н е п о м н я щ и х



НОВОСИБИРСК
"НАУКА"
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1992

УДК 535.34 + .37 + .683

Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах / А.В.Егранов, Е.А.Раджабов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 161 с.
ISBN 5—02—030006—3.

В монографии обобщены результаты исследований по влиянию кислородных, водородных примесных дефектов на оптические, парамагнитные и релаксационные свойства щелочно-галогидных кристаллов. Рассматриваются вопросы образования кислородных и водородных центров в кристаллах, оптические и ЭПР свойства, реакции преобразования под действием ультрафиолетового или ионизирующего излучения и взаимодействие кислородных и водородных центров с другими дефектами. Описывается практическое применение кристаллов с кислородными и водородными центрами и перспективы их использования.

Книга адресована научным сотрудникам, студентам и аспирантам, специализирующимся по оптике и физике твердого тела.

Табл. 24. Ил. 84. Библиогр.: 339 назв.

Рецензенты

доктор химических наук *И.Л. Ланидес*
кандидат физико-математических наук *Э.Э. Пензина*

Утверждено к печати
Институтом геохимии им. академика А.П. Виноградова
СО РАН

1804020200—042
E----- 317—91 II полугодие
042(02)—92

© Издательство "Наука", 1992

ISBN 5—02—030006—3

ПРЕДИСЛОВИЕ

Использование кристаллов щелочных галоидов и щелочно-земельных фторидов в технике весьма многообразно. Элементы оптики, сцинтилляторы, термолюминесцентные детекторы ионизирующих излучений, активные элементы и пассивные затворы в лазерной технике — вот далеко не полный перечень примеров использования этих материалов. В большинстве случаев полезные свойства кристаллов определяются примесными дефектами, замещениями ионов металла или галоида в кристаллической решетке ионами различных примесей. Примеси кислорода, водорода и гидроксила часто либо входят в состав практически важных дефектов, либо играют определенную роль в процессах создания таких дефектов.

Основа понимания физических процессов в щелочно-галоидных кристаллах с кислородными и водородными примесями была заложена в 30-х годах нашего столетия. В то время геттингенскими физиками (Хильш, Поль, Акпинар, Корт, Лупке и др.) весьма интенсивно изучались явления фотохимического окрашивания кристаллов с примесями. Наличие кислородных и водородных дефектов в кристаллах приводило к их окрашиванию ультрафиолетовым светом. Была сформулирована феноменологическая модель фотохимического процесса.

Следующий этап наступил в 50—60-х годах в связи с развитием экспериментальной техники и прежде всего техники электронного парамагнитного резонанса, новых технологий в получении кристаллов с дефектами, теории дефектов в ионных кристаллах.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал о свойствах кислородных и водородных примесных дефектов в ионных кристаллах. В монографиях, посвященных примесным центрам в щелочно-галоидных кристаллах, опубликованных в последние 10—20 лет, кислородные дефекты либо вообще не рассматриваются, либо упоминаются очень кратко. Что касается водородных центров, то здесь основное внимание было уделено вопросам, недостаточно освещенным в предыдущих монографиях, а также результатам последних лет. Монография представляет собой попытку систематизации имеющегося материала выявления общих свойств и закономерностей поведения кислородных и водородных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах и щелочно-земельных фторидах.

Эта монография написана экспериментаторами, что и обусловило особенности изложения материала. При изложении теоретических

вопросов большое внимание уделено экспериментальным следствиям из теории. Изложение результатов иногда сопровождалось краткой характеристикой экспериментальных методов исследований.

В книге обобщены результаты исследований по влиянию кислородных, водородных примесных дефектов на оптические и парамагнитные свойства щелочно-галогидных кристаллов. Рассматриваются вопросы образования кислородных и водородных центров в кристаллах, оптические и ЭПР свойства, реакции преобразования под действием ультрафиолетового или ионизирующего излучения и взаимодействие кислородных и водородных центров с другими дефектами. В конце монографии описывается практическое применение кристаллов с кислородными и водородными центрами и перспективы их использования.

ЦЕНТРЫ КИСЛОРОД – ВАКАНСИЯ
В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОИДОВ
И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

Этапу изучения свойств дефектов в кристаллах предшествует весьма трудоемкий этап получения вполне определенных дефектов в кристаллах. Иногда для получения дефектов достаточно выращивания кристаллов с добавлением небольшого количества определенных примесей. Чаще всего выращенные кристаллы содержат примесь в другом зарядовом состоянии или в комбинации с другими примесями. В этих случаях для получения требуемых центров используются различные способы окрашивания кристаллов. При аддитивном окрашивании кристаллы прогреваются в парах металла основы, а при электролитическом через кристалл пропускается электрический ток при температурах выше 500°C . Оба вида окрашивания во многих кристаллах дают одинаковый результат, вызванный взаимодействием F-центров (анионных вакансий, захвативших электрон) с ионами примеси. Многие молекулярные примесные анионы при взаимодействии с F-центрами распадаются на отдельные составные части, каждая из которых может занимать свой анионный узел.

Мы решили описание спектроскопических свойств центров O^{--} -вакансия предварить описанием способов получения этих центров по следующим соображениям. Во-первых, реакции взаимодействия различных примесных центров с F-центрами в кристаллах представляют самостоятельный интерес и явно недостаточно изучены к настоящему времени. Во-вторых, нам хотелось дать сводку способов получения центров O^{--} -вакансия в различных кристаллах, которая, надемся, будет полезна экспериментаторам.

1.1. ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ O^{--} – ВАКАНСИЯ
В КРИСТАЛЛАХ

Экспериментальные данные указывают на образование центров O^{--} -вакансия в процессе выращивания кристаллов LiF , NaF , NaCl , CaF_2 , BaF_2 и др., а также в процессе взаимодействия F-центров с O_2^- , OH^- , NO_3^- центрами в ряде щелочно-галогидных кристаллов. Рассмотрим эти результаты более подробно.

1.1.1. Образование центров O^{--} — вакансии в процессе роста

Обычно в щелочно-галогидных кристаллах образования центров O^{--} — вакансии в процессе роста не происходит. Добавление окиси соответствующего щелочного металла в расплав или выращивание в атмосфере кислорода приводит к образованию в кристаллах значительного количества молекулярных ионов кислорода. Для образования центров O^{--} — вакансии необходимо выращивание кристаллов щелочных галогидов в платиновых тиглях в инертной атмосфере. Наиболее желательно при этом добавление окиси соответствующего щелочного металла в шихту. Все окислы гигроскопичны и требуются специальные меры для предотвращения заражения кристалла ионами гидроксидов. К настоящему времени центры O^{--} — вакансии в процессе роста получены лишь в некоторых щелочно-галогидных кристаллах: LiF [54], NaF [98, 105] и $NaCl$ [327].

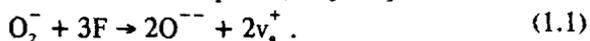
Выращивание кристаллов LiF с примесью Li_2O приводит к образованию в кристаллах центров O^{--} — вакансии [54]. Это доказано по появлению полос поглощения с максимумами при 6,5 и 10,5 эВ, приписываемых центрам O^{--} — вакансии [264, 265]. Образование центров O^{--} — вакансии в кристаллах LiF наблюдалось также при отжиге кристалла в атмосфере кислорода [49]. В кристаллах $NaCl$, выращенных с примесью Na_2O_2 , наблюдались две полосы поглощения с максимумами 4,2 и 5,4 эВ [327], принадлежащих центрам O^{--} — вакансии [20, 46]. В кристаллах NaF , выращенных с примесью Na_2O_2 , появлялись новые полосы поглощения с максимумами 6,3, 5,3, 4,5 эВ, предположительно связанные с ионами кислорода в разных формах [98]. С учетом полученных недавно результатов [267] следует полагать, что спектр в работе [98] обусловлен агрегатами диполей O^{--} — вакансии, образованных при медленном охлаждении выращенных кристаллов. Вхождение примеси Na_2O_2 в кристаллы фтористого натрия в форме двухзарядных ионов кислорода и анионных вакансий также подтверждается результатами, приведенными в [105].

Выращивание кристаллов CaF_2 с добавлением примеси CaO в высоком вакууме (10^{-5} торр) или без примеси в низком вакууме (10^{-2} торр) приводит к образованию в кристаллах центров O^{--} — вакансии [5]. Кроме того, ионы кислорода O^{--} чрезвычайно легко диффундируют в кристалл при его отжиге в атмосфере кислорода или воздуха. Этот процесс многократно использовался для образования различных кислородсодержащих центров в природных и искусственных кристаллах CaF_2 [82, 95, 109]. По предварительным данным центры O^{--} — вакансии в процессе выращивания образуются также в кристаллах фтористого бария (см. раздел 1.2.5) и стронция [87], хотя вхождение ионов кислорода в эти кристаллы значительно менее эффективно. Это подтверждается также тем, что диффузия ионов кислорода в кристаллы BaF_2 и SrF_2 при отжиге в атмосфере кислорода чрезвычайно малоэффективна по сравнению с CaF_2 .

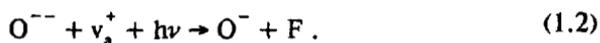
Экспериментальные результаты показывают, что соотношение эффективностей вхождения кислорода в форме молекул или ионов зависит от основы кристалла. Преобладающей является одна из форм вхождения. Так, молекулярные ионы кислорода O_2^- в кристаллах щелочно-земельных фторидов и LiF в процессе выращивания не образуются. И наоборот центры O^{--} — вакансии в большинстве щелочно-галлоидных кристаллов при выращивании не образуются. По-видимому, определенную роль играет размер галогена, замещаемого кислородом. Это подтверждается образованием центров O^{--} — вакансии в кристаллах с наименьшими размерами галогена — во фторидах и NaCl.

1.1.2. Взаимодействие F-центров с ионами молекулярного O_2^-

Процесс образования ионов O^{--} (или как показано позднее центров O^{--} — вакансии) из молекулярных ионов O_2^- галоидах калия изучен Зандером [284, 285]. Выращенные на воздухе кристаллы KCl и KBr обладали сильным сигналом ЭПР, обусловленным молекулярным ионом кислорода O_2^- . После электролитического окрашивания сигнал ЭПР ионов O_2^- сильно уменьшался (примерно в 5000 раз в KCl [285]). Электролитическое окрашивание заключается в том, что кристалл помещается в печь между двумя электродами. При температуре выше 500°C на кристалл подается напряжение. При высоких температурах в кристалле образуется определенное количество анионных и катионных вакансий [26]. Электроны, поступающие с отрицательного электрода, захватываются анионными вакансиями. Возникшее около отрицательного электрода облако F-центров (во многих щелочно-галлоидных кристаллах F-центры поглощают в видимой области спектра) постепенно перемещается от отрицательного электрода к положительному [35]. Попавшие в кристалл электроны движутся вдоль электрического поля, постоянно высвобождаясь и вновь захватываясь анионными вакансиями. Взаимодействие O_2^- с F-центрами в KCl при электролитическом окрашивании приводит к образованию ионов кислорода O^{--} и анионных вакансий по реакции [284]



Далее освещение электролитически окрашенных кристаллов KCl и KBr ультрафиолетовым светом при комнатной температуре приводит к образованию однозарядных ионов кислорода O^- и F-центров. Ионы O^- изучены по спектрам ЭПР. При освещении протекает реакция [284]



Изучение оптических спектров поглощения кристаллов KCl подтвердило правильность этих реакций [127]. Кристаллы с небольшой

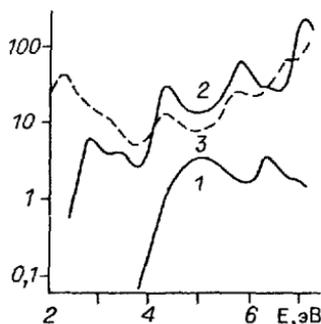
$K, \text{см}^{-1}$ 

Рис 1.1. Спектры поглощения кристаллов KCl с O_2^- - и O^- -центрами [127].

1 - O_2^- -центры, концентрация $2,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 2 - после электролитического окрашивания, O^- -центры; 3 - после освещения ультрафиолетовым светом при 20°C .

концентрацией O_2^- (до 10^{16} см^{-3}) выращивались из чистого сырья в атмосфере кислорода. Для получения повышенной концентрации молекулярного кислорода в сырье добавлялся металлический калий. В выращенных таким образом кристаллах наблюдались отчетливые полосы поглощения молекулярных ионов O_2^- , концентрация которых могла быть больше 10^{18} см^{-3} . После

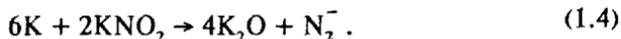
электролитического окрашивания кристаллов в спектрах поглощения появлялись значительно более интенсивные новые полосы, приписанные поглощению ионов O^- (рис 1.1) [127].

1.1.3. Взаимодействие F-центров с ионами NO_3^-

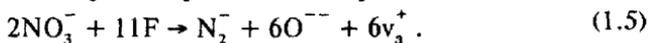
Ионы NO_2^- и NO_3^- в щелочно-галоидных кристаллах не вызывают поглощения в ультрафиолетовой области спектра. В инфракрасной области спектра наиболее интенсивные полосы поглощения, связанные с колебаниями этих ионов, наблюдаются около 1300 и 1400 см^{-1} [140]. В спектрах поглощения кристаллов KBr, KCl с примесью KNO_3^- наблюдалась ультрафиолетовая полоса поглощения около 6 эВ, обусловленная нежелательной примесью гидроксила. Электролитическое окрашивание проводилось с периодической переменной полярности подаваемого на кристалл напряжения для удаления F-центров. После окрашивания в спектрах поглощения кристаллов появлялись три новые ультрафиолетовые полосы. Новые полосы поглощения при освещении линией ртутной лампы 313 нм обесцвечивались и появлялась F-полоса [185, 229]. Позднее стало ясно, что новые полосы в кристаллах KCl, KBr принадлежат центрам O^- -вакансия [182].

Прямое доказательство участия ионов NO_2^- и NO_3^- в образовании кислородных центров было получено при одновременном исследовании электронных и колебательных спектров поглощения [213]. В инфракрасных спектрах поглощения кристаллов KCl, KI с примесью KNO_3 наблюдались две полосы с максимумами около 1300 и 1400 см^{-1} [213], принадлежащие ионам NO_2^- и NO_3^- . После электролитического окрашивания полосы поглощения практически исчезали в кристаллах KCl и сильно уменьшались в кристаллах KI. Одновременно в ультрафиолетовых спектрах поглощения кристаллов KCl появлялись новые полосы, аналогичные описанным ранее в [229]. В спектрах поглощения кристаллов KI появлялась полоса с максимумом 4,4 эВ [213],

соответствующая, по-видимому, агрегатам из центров O^{--} -вакансия. Предполагались следующие реакции взаимодействия F-центров и ионов NO_3^- , NO_2^- при электролитическом окрашивании [213]:



Взаимодействие F-центров с ионами NO_3^- изучено также по спектрам ЭПР [172, 285]. При выращивании в кристаллы KCl, KBr, KI, NaCl добавлялась примесь KNO_3 или $NaNO_3$. В расплаве устанавливалось равновесие между NO_2^- и NO_3^- . После электролитического окрашивания в кристаллах появлялся сигнал ЭПР, который авторы приписали молекулярным ионам N_2^- , находящимся в анионных узлах. Предполагалась следующая реакция их образования:



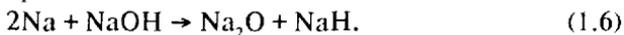
Хотя образование ионов N_2^- было подтверждено по спектрам ЭПР во всех исследуемых кристаллах, образование центров O^{--} -вакансия в этих кристаллах достаточно полно не изучалось.

Позднее изучено образование кислородных центров после электролитического окрашивания галоидов рубидия (RbCl, RbBr, RbI) с примесью $RbNO_3$ [211] и кристаллов KCl, KBr, KI, NaCl с примесью KNO_3 или $NaNO_3$ [163]. В спектрах оптического поглощения кристаллов галоидов рубидия и калия после окрашивания появлялись новые полосы, а в спектрах диэлектрических потерь появлялся пик (за исключением кристаллов KI). И пик диэлектрических потерь, и полосы поглощения приписаны центрам O^{--} -вакансия [163, 211].

Таким образом, в ряде кристаллов щелочных хлоридов, бромидов, и, возможно, иодидов установлено образование центров O^{--} -вакансия в результате взаимодействия F-центров и ионов NO_2^- (или NO_3^-).

1.1.4. Взаимодействие F-центров с ионами OH^-

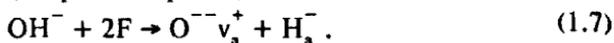
Реакция между ионами OH^- и F-центрами при аддитивном окрашивании кристаллов NaCl открыта Этцелем и Паттерсоном [118]. В окрашенных кристаллах появлялась полоса H_3^- (или U-центров) и две полосы кислородных центров (O_{I1} —5,4 эВ и O_{II} —4,2 эВ в соответствии с обозначениями Этцеля) [119]. Концентрация H_3^- -центров в окрашенных кристаллах была пропорциональна концентрации OH^- перед окрашиванием. Реакция между свободными натрием и гидроокисью натрия протекает выше 300°C:



Этцель [119] предположил, что такая же реакция протекает и в кристаллах NaCl.

В противоположность NaCl реакция взаимодействия между OH^- и F-центрами при аддитивном окрашивании в кристаллах KCl и KBr не происходит или малоэффективна [124, 135, 222, 247]. Центры SH^- , SeH^- , TeH реагируют с F-центрами с образованием центров H_3^+ и халькоген-вакансия [124].

Экспериментальные результаты [119, 267] показывают, что в галоидах натрия NaF, NaCl, NaBr с примесью NaOH ионы гидроксидов взаимодействуют с F-центрами по реакции



В кристаллах NaCl [12] и NaF [267] с примесью LiOH осуществляется реакция



Можно полагать, что реакция (1.8) – это первая стадия реакции (1.6), а вторая стадия –



В кристаллах с примесью LiOH вторая стадия блокируется ионами лития.

Можно считать хорошо установленным фактом то, что реакция между OH^- и F-центрами происходит в галоидах натрия и неэффективна в галоидах калия. Очевидно, причиной реакции является выигрыш энергии (т.е. суммарная энергия продуктов реакции меньше энергии $\text{OH}^- + \text{F}$). Запишем реакцию (1.6) в более общей форме:



где Me – щелочной металл. Аналог этой реакции для кристаллической решетки запишется в виде (1.7). Опираясь на предположение Этцеля, оценим возможность реакции взаимодействия F-центров с ионами гидроксидов в щелочно-галоидных кристаллах по протеканию реакции взаимодействия свободного щелочного металла с его гидроксидом. Энергии исходных и конечных продуктов реакции были рассчитаны со значениями потенциалов Гиббса из [28]. Результаты показывают, что в ряду щелочных металлов реакция эффективна с Li, Na и неэффективна с K, Rb, Cs (рис. 1.2). Можно полагать, что реакция будет эффективна в галоидах Li, Na и неэффективна в галоидах K, Rb, Cs. Для галоидов калия и натрия это экспериментально

доказано. Для лития выигрыш энергии в восемь раз больше, чем для натрия, и можно полагать, что в галоидах лития реакция взаимодействия также будет происходить. Для металлов Rb и Cs дефицит энергии в 1,5–2 раза больше, чем для калия, и можно ожидать, что в галоидах Rb, Cs реакция взаимодействия будет неэффективна.

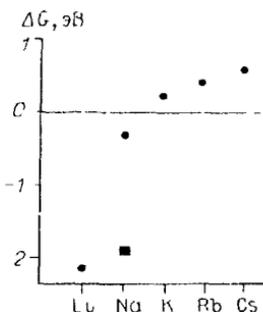


Рис. 1.2. Величины энергии Гиббса для реакции взаимодействия щелочных металлов с MeOH (●) и Na с NaSH (■), находящихся в стандартных условиях

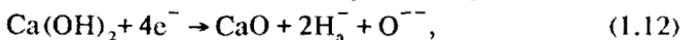
Энергетический баланс рассчитан также для реакции с участием NaSH (данные для других MeSH отсутствуют). Результаты показывают, что эта реакция дает на 1,5 эВ больший выигрыш энергии по сравнению с NaOH (см. рис. 1.2). Можно полагать, что она будет происходить также и в галоидах калия. Это подтверждается наблюдением взаимодействия F и SH⁻ в кристаллах KCl [126].

Поскольку потенциал Гиббса меньше у LiOH, чем у NaOH, то ионы гидроксидов в кристаллах фтористого натрия должны располагаться возле ионов лития. Очевидно, после аддитивного окрашивания ион Li⁺ должен располагаться возле O⁻, так как в противном случае образование центров O⁻-вакансии не может быть подавлено. Следовательно, можно написать следующую реакцию, протекающую при аддитивном окрашивании кристаллов NaF, NaCl с примесью LiOH:

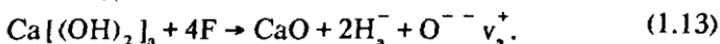


LiO не устойчиво в свободном состоянии и оценить эффективность этой реакции в различных кристаллах с использованием потенциалов Гиббса нельзя. Протекание этой реакции в NaF—LiOH указывает на то, что LiO имеет такой "кристаллический" потенциал Гиббса, что реакция (1.11) более эффективна, чем реакция (1.7) в NaF—LiOH. С таким потенциалом Гиббса реакция (1.11) будет эффективна также в галоидах K, Rb, Cs. В подтверждение этого полосы поглощения H₃⁻- и O⁻-центров обнаружены в кристаллах KCl и RbCl с примесью LiOH [12].

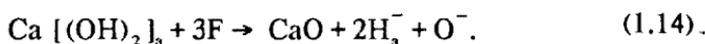
По-видимому, окончательный ответ на вопрос о возможности или невозможности взаимодействия ионов гидроксидов с F-центрами в KCl дает работа [135], где изучено влияние электролитического окрашивания на оптические спектры кристаллов KCl, KCl—OH, KCl—OH—Ca. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры кристаллов KCl не изменялись после окрашивания. В кристаллах KCl—OH после окрашивания отмечено небольшое увеличение ультрафиолетовой и инфракрасной полос поглощения ионов гидроксидов, новых полос в ультрафиолетовой области не обнаружено. В кристаллах KCl—OH—Ca до окрашивания не наблюдалось ультрафиолетовых полос поглощения (как в [133]), в инфракрасной области отмечалась полоса сложной структуры на месте полосы поглощения OH⁻, которая обусловлена поглощением Ca(OH)₂. После окрашивания в ультрафиолете появлялась сильная полоса центров H₃⁻, а в инфракрасной области полностью исчезала полоса Ca(OH)₂. Эти результаты недвусмысленно свидетельствуют о следующем: 1) изолированные ионы гидроксидов не взаимодействуют с F-центрами при электролитическом окрашивании KCl; 2) центры Ca(OH)₂ при окрашивании преобразуются в H₃⁻-центры. Обнаружена также слабая полоса (около 4 эВ), которую авторы приписывают поглощению появляющихся в результате окрашивания центров O⁻ (или O⁻-вакансии). Предполагается, что при окрашивании кристаллов KCl—OH—Ca протекает реакция



которую в соответствии с принятой в монографии системой обозначений перепишем в виде



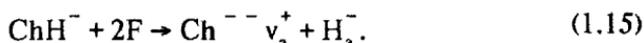
Однако на графиках, приведенных авторами [135], соотношение высот полос H_a^- и полосы 4 эВ таково, что количество образующихся центров O^{--} -вакансия примерно на порядок меньше ожидаемого. По нашему мнению при электролитическом окрашивании протекала следующая реакция:



Максимум полосы поглощения ионов кислорода O^- в кристаллах KCl равен 6,77 эВ при 77 К [204] и низкоэнергетическое крыло полосы O^- вполне могло скрываться под экситонной полосой, тем более, что измерения были проведены при комнатной температуре.

1.1.5. Образование центров халькоген — вакансии в кристаллах

В первых работах центры S^{--} -, Se^{--} -, Te^{--} -вакансия в кристаллах KCl, KBr, KI получены с помощью реакции взаимодействия F-центров с ионами SH^- , SeH^- , TeH^- [125, 126, 210]. Для введения ионов халькогеноводородов кристаллы выращивались либо в атмосфере SH_2 [126], либо в атмосфере водорода с добавлением примеси халькогена [210]. Затем кристаллы электролитически окрашивались. В спектрах поглощения при этом наблюдалось уменьшение ультрафиолетовой полосы ChH^- и появление полосы H_a^- и новых полос, приписанных поглощению центров халькоген-вакансия. Таким образом, центры халькоген-вакансия — образовывались по реакции [124]



Позднее центры S^{--} -вакансия создавались в NaCl, NaBr, KCl, KBr [66, 69] выращиванием кристаллов с добавлением примеси Na_2S в шихту. Примесь Na_2S получена отжигом $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в токе водорода при температуре 700 °С [68]. Выращенные кристаллы содержали достаточно крупные, видимые в микроскоп агрегаты из центров S^{--} -вакансия. После высокотемпературного отжига и закалки кристаллы содержали одиночные диполи S^{--} -вакансия [68].

1.2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ ЦЕНТРОВ O^{--} -ВАКАНСИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Центры O^{--} -вакансия имеют несколько полос поглощения, расположенных с высокоэнергетической стороны F-полосы и одну или две полосы свечения. Установлено, что самая низкоэнергетическая полоса поглощения примерно постоянна в кристаллах с одинаковым

щелочным металлом [66, 69] и следует зависимости типа Мольво-Айви в кристаллах с одинаковым галогеном [182]. Рассмотрим оптические свойства центров O^- -вакансия в кристаллах с одинаковым щелочным металлом.

1.2. 1. Галоиды калия

KCl. По-видимому, наиболее изученными являются центры O^- -вакансия в кристаллах KCl. Поскольку образования центров O^- -вакансия в процессе роста в этих кристаллах не происходит, наиболее "чистой" реакцией создания центров O^- -вакансия является реакция взаимодействия F-центров с ионами O_2^- (табл. 1.1). В спектрах поглощения электролитически окрашенных кристаллов KCl — O_2^- наблюдались пять основных полос с максимумами при 2,82, 4,34, 5,77, 6,4 и 7,7 эВ (см. рис. 1.1) [127]. Похожие полосы поглощения наблюдались ранее в электролитически окрашенных кристаллах KCl — KNO_3 [185, 229]. Полоса при 7,7 эВ принадлежит экситонам, возмущенным соседней анионной вакансией. Остальные полосы связаны с ионами кислорода. Концентрация центров O^- -вакансия в кристалле можно определить по формуле

$$C = (4,4 \pm 0,15) \cdot 10^{16} \cdot K \cdot H, \quad (1.16)$$

где K — коэффициент поглощения во второй полосе при 4,34 эВ и H — полуширина полосы поглощения [126]. Относительная величина силы осциллятора второй полосы поглощения $f/f(F) = 0,24$ [126]. Первая и третья полосы поглощения практически не смещаются при понижении температуры от комнатной до 77 К, максимум второй полосы смещается в высокоэнергетическую сторону на 0,15 эВ [126].

Свечения центров O^- -вакансия наблюдалось при температуре ниже 77 К при возбуждении во второй полосе поглощения [163]. Наблюдалась две полосы свечения с максимумами при 2,64 и 1,18 эВ. Связь полос свечения с центрами O^- -вакансия доказана по пропорциональному уменьшению интенсивности обеих полос свечения при уменьшении концентрации центров O^- -вакансия (в процессе отжига) [163].

KBr. Оптические спектры центров O^- -вакансия в кристаллах KBr близки к спектрам этих центров в кристаллах KCl. В электролитически окрашенных кристаллах KBr — O_2^- наблюдались три полосы поглощения с максимумами при 2,82, 4,1, 5,61 эВ [182].

В спектрах свечения центров O^- -вакансия (как и в KCl) при температурах ниже 77 К наблюдаются две полосы свечения, возбуждающиеся во второй полосе поглощения [163].

KI. Сведения об оптических свойствах центров O^- -вакансия в KI чрезвычайно скудны. Вторая полоса поглощения находится при 3,97 эВ [161, 279]. В работе [163] ставится под сомнение существование одиночных центров O^- -вакансия в KI, так как не обнаружено пика диэлектрических потерь, связанного с переориентацией диполей

Т а б л и ц а 1.1. Полосы поглощения и фотолуминесценции центров O^{--} -вакансии в кристаллах

Кристалл	Полосы поглощения, эВ	Т, К	Источник	Полосы свечения, эВ	Т, К	Источник
LiF	6,5 10,5	295	265	2,95	9	261
NaF	4,0 5,6 6,3 9,0	295	267	1,95	80	47
NaCl	4,2 5,6 7,4	80	46	2,6	80	46
NaBr	4,7 5,27	80	267			
KCl	2,85 4,4 5,85	78	127	2,64 1,18	20	161
KBr	2,82 4,10 5,61	78	180	2,36 0,89	20	161
RbCl	2,58 3,93 5,08	78	211			
RbBr	2,8 3,68 4,92 5,53	78	211			
CaF ₂	6,9 8,7 10,1	80	268	2,6	80	268
BaF ₂	5,2 6,1 7,2 8,4	295	*	2,38	80	*
BaFCl	4,9 6,3	80	*	2,35	80	*

П р и м е ч а н и е. * - настоящая публикация.

O^{--} -вакансия. Позднее существование одиночных диполей в закаленных кристаллах KI доказано методом токов деполяризации [210].

Переориентация. Центры O^{--} -вакансии являются электрическими диполями и могут быть ориентированы в кристалле внешним электрическим полем. Их переориентация была изучена по диэлектрическим потерям и токам деполяризации. Метод измерения диэлектрических потерь заключается в следующем. Образец помещается между обкладками конденсатора и измеряется тангенс угла потерь в интервале частот 50 — 10 000 Гц. При наличии в кристалле диполей, способных поворачиваться в электрическом поле, наблюдается пик диэлектрических потерь. Знание частот пиков диэлектрических потерь при разных температурах позволяет рассчитать энергию переориентации диполей. Концентрация диполей может быть определена по формуле

$$C = \operatorname{tg}(\sigma_{\max}) 3kT \epsilon_0 \epsilon / p, \quad (1.17)$$

где $\operatorname{tg}(\epsilon_{\max})$ — тангенс диэлектрических потерь на частоте максимума, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ϵ — диэлектрическая проницаемость, p — дипольный момент в направлении поля [163].

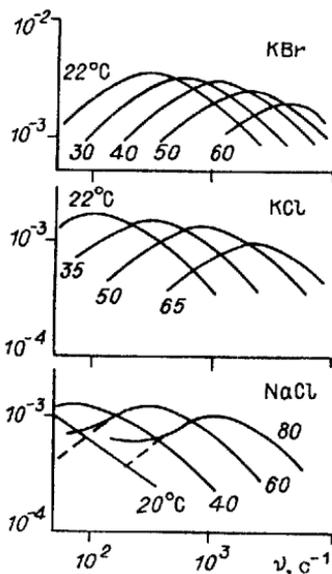
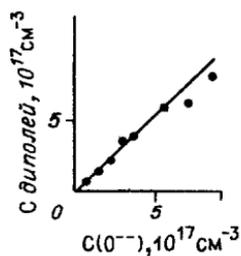
Р и с. 1.3. Тангенс диэлектрических потерь кристаллов, содержащих O^{--} , на разных частотах [163].

Вверху зависимость концентрации диполей (по диэлектрическим потерям) от концентрации ионов O^{--} (по спектрам поглощения) в кристаллах КСl.

Переориентация диполей O^{--} -вакансия в галоидах калия впервые изучена Гуммером [163]. В кристаллах КСl и КВг наблюдались отчетливые пики диэлектрических потерь, форма которых соответствовала одному типу диполей (рис. 1.3). Энергия переориентации диполей O^{--} -вакансия в кристаллах КСl и КВг равна 0,59 и 0,54 эВ [163]. Установлена прямо пропорциональная зависимость между величиной пика потерь и величинами полос поглощения, которые, как считалось ранее, принадлежат ионам O^{--} . Более того, концентрации ионов кислорода, определенные по коэффициенту поглощения в максимумах полос и концентрации диполей, рассчитанные по величине тангенса угла потерь, оказались одинаковыми (см. рис. 1.3) [163]. Это прямое доказательство того, что ионы кислорода O^{--} имеют в ближайшем окружении зарядокомпенсирующую анионную вакансию.

Переориентация диполей O^{--} -вакансия в галоидах калия изучена также методом токов деполяризации [210]. При изучении токов деполяризации на кристалл наносятся электроды. Затем при температуре, когда диполи могут вращаться, на него подается постоянное электрическое поле. Далее температура кристалла понижается, напряжение снимается, и электроды подключаются к электрометру. При нагревании кристалла наблюдается ток при температуре, когда диполи начинают переориентироваться. Этот метод, так же как и метод диэлектрических потерь, дает возможность рассчитать энергию переориентации и концентрацию диполей.

Кристаллы галоидов калия перед измерениями отжигались при температуре на 140 К ниже точки плавления и закаливались на медной пластине [210]. Если поляризующее поле прикладывалось при комнатной температуре, то наблюдались токи деполяризации при температурах выше 260 К, не связанные с центрами O^{--} -вакансия. Поляризующее поле включалось при температуре максимума термостимулированной деполяризации диполей в районе 170 — 190 К, выдерживалось 5 мин и кристаллы охлаждались. В КВг и Кl наблюдались одиночные пики деполяризации, названные α -пиками, в КСl



при температурах ниже основного наблюдался слабый пик деполяризации, названный β -пиком [210]. Отжиг кристаллов при 340 К, когда диполи O^- -вакансия мигрировали и объединялись в агрегаты, приводил к уменьшению α -пика. β -пик первоначально увеличивался, а при больших временах отжига начинал уменьшаться. Предполагается, что α -пик связан с переориентацией диполей O^- -вакансия, а β -пик — с переориентацией диполей O^- -вакансия, расположенных возле какого-то дефекта [210].

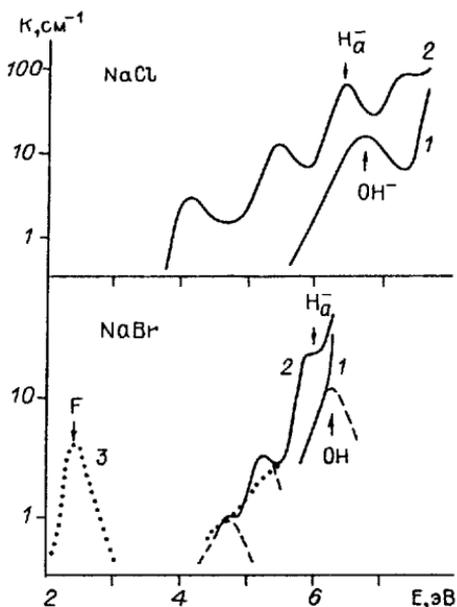
Весьма интересен вопрос о том, каким образом происходит переориентация диполей O^- -вакансия? Возможны два механизма: вращение анионной вакансии возле иона кислорода и "перескок" иона кислорода в анионную вакансию. Экспериментальные результаты показывают, что энергия переориентации и температура максимума пика деполяризации растут в ряду KI , KBr , KCl , а также в ряду ионов халькогенов — O^- , S^- , Se^- , Te^- [163, 210, 211]. Это привело к предположению, что измеренная энергия переориентации относится к "перескоку" иона халькогена в соседнюю анионную вакансию [210]. Перескоки анионов решетки, т.е. миграция анионной вакансии и вместе с ней иона халькогена, начинаются при более высоких температурах. При температурах выше комнатной это приводит к объединению центров O^- -вакансия в агрегаты, что следует из спектров оптического поглощения [163]. Энергии переориентации диполей халькоген-вакансия, определенные по термостимулированной деполяризации и диэлектрическим потерям, достаточно хорошо согласуются [210].

Сравнение обоих методов исследований показывает, что у метода термостимулированной деполяризации больше селективность и шире диапазон изучаемых материалов. Например, центры O^- -вакансия в KI , S^- - и Se^- -вакансия в KCl , Te^- -вакансия в KI не могут быть изучены методом диэлектрических потерь из-за высокой склонности этих диполей к агрегации при комнатных температурах [210].

1.2.2. Галоиды натрия

$NaCl$. Первые исследования оптического поглощения кислородных центров в $NaCl$ проведены Этцелем [119]. Обнаружены две полосы поглощения при 4,2 и 5,6 эВ, предположительно приписанные двум разным центрам, включающим ионы кислорода O^- [119]. Принадлежность полосы при 5,6 эВ, центрам O^- -вакансия доказана по одновременному уменьшению полосы и пика диэлектрических потерь при отжиге [19]. По изучению фотодиссоциации доказано, что полоса при 4,2 эВ также принадлежит центрам O^- -вакансия [47]. Третья полоса поглощения центров O^- -вакансия находится при 7,4 эВ (рис. 1.4) [46]. В перечисленных работах центры O^- -вакансия в $NaCl$ получены путем взаимодействия F-центров либо с ионами OH^- , либо с ионами NO_3^- . Недавно удалось получить кристаллы с центрами O^- -вакансия при выращивании кристаллов $NaCl$ с примесью Na_2O_2 [327]. В спектрах поглощения кроме полос при 4,2 и 5,6 эВ наблюдалась слабая полоса при 2,7, которая также была приписана поглощению центров O^- -вакансия [327]. Таких полос поглощения цент-

Рис. 1.4. Спектры поглощения неокрашенных (1) и аддитивно окрашенных (2) кристаллов NaCl-OH, NaBr-OH при 80 К. Кривая 3 измерена после освещения светом 5,3 эВ при 270 К. Здесь и на рис. 1.5 стрелки указывают на полосы поглощения центров O^{--} -вакансия [267].



ров O^{--} -вакансия (а также центров халькоген-вакансия), находящихся в области F-полосы, в других кристаллах не обнаружено. Возможно, эта полоса принадлежит F-центрам, которые могли бы образоваться вследствие распада O^{--} -вакансия на F и O^- при высоких температурах. Оценочное соотношение F- и O^- -вакансия по спектрам [327] равно 1:100.

Концентрацию O^{--} -вакансия в кристаллах NaCl можно посчитать по формуле [46]

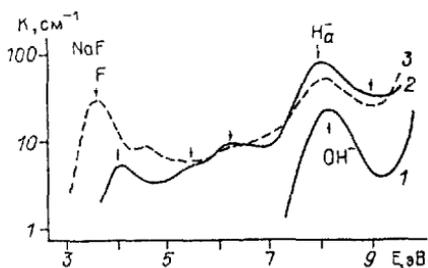
$$C = 2,2 \cdot 10^{16} K (\text{см}^{-1}), \quad (1.18)$$

где K — коэффициент поглощения в полосе при 5,4 эВ при комнатной температуре (см^{-1}).

В спектрах свечения кристаллов наблюдалась полоса с максимумом при 2,4 эВ и полушириной 0,35 эВ при 80 К [46]. В спектре возбуждения этой полосы наблюдались максимумы при 4,35 и 5,6 эВ, которые можно сопоставить с двумя полосами поглощения центров O^{--} -вакансия. В кристаллах с высоким содержанием гидроксила, когда значительная часть ионов гидроксила остается в кристалле и после аддитивного окрашивания, свечения центров O^{--} -вакансия не наблюдается. Отсутствие свечения, по-видимому, связано с передачей энергии из возбужденного состояния O^{--} -вакансия ионам OH^- , расположенным рядом [46]. Такая передача энергии доказана для F-центров в кристаллах KCl — OH^- [153].

Пик диэлектрических потерь, связанный с переориентацией диполей O^{--} -вакансия, наблюдался около 100 Гц при 40 °С. Энергия переориентации центров O^{--} -вакансия, определенная из температурной зависимости частоты пика потерь, равна 0,63 эВ [163].

NaBr. Центры O^{--} -вакансия изучены в этих кристаллах относительно слабо [4, 267]. После аддитивного окрашивания кристаллов NaBr, содержащих гидроксил, появлялись новые полосы поглощения при 4,7, 5,27 и 6,0 эВ (см. рис. 1.4). Полоса при 6,0 эВ принадлежит H_a^- -центрам (максимум при 5,9 эВ [140]), а полосы при 4,7 и 5,27 эВ — центрам O^{--} -вакансия.



Р и с. 1.5. Спектры поглощения неокрашенных (1) и аддитивно окрашенных (2,3) кристаллов NaF-OH^- при 295 К. Кривая 3 измерена после освещения кристалла нефльтрованным светом водородной лампы ВМФ · 25 [267].

вакансия приводит к появлению F-центров. Фотообесцвечивание происходит при возбуждении светом с энергией фотонов 4,5 — 5,5 эВ. Соотношение $D(\text{F})/D(5,27 \text{ эВ})$ при фотообесцвечивании равно 3,7 [267].

NaF . Кристаллы фтористого натрия с примесью Na_2O_2 показывали полосы поглощения при 4,0, 5,5, 6,3 эВ, которые предварительно связаны с поглощением O^- , O^- , O^- [98,99]. Центры O^- -вакансия получены в NaF путем реакции взаимодействия F-центров с ионами гидроксила при аддитивном окрашивании [267]. Для аддитивного окрашивания NaF требовались более высокие температуры и большая длительность, чем для других щелочных галоидов. Окрашивание кристаллов $\text{NaF} - \text{NaOH}$ приводит к появлению полосы поглощения при 7,95 эВ (H_a^- [266]) и полос при 4,0, 5,5, 6,3 эВ (рис. 1.5). Наблюдается прямо пропорциональная зависимость между полосой OH^- до окрашивания и "новыми" полосами после окрашивания [266].

Освещение кристаллов светом с энергией фотонов выше 7,5 эВ приводит к появлению F-центров (см. рис. 1.5). Вместе с уменьшением полосы H_a^- при 7,95 эВ наблюдается уменьшение полос при 6,3 и 9,0 эВ. В то же время количество образованных F-центров в 2 раза превышает количество обесцвеченных H_a^- -центров, что следует из сравнения с данными по фотообесцвечиванию центров H_a^- в $\text{NaF} - \text{NaH}$ [266]. "Дополнительные" F-центры, создаются за счет разрушения центров с полосами при 6,3 и 9,0 эВ. Результаты показывают, что центры O^- -вакансия фотообесцвечиваются светом с энергией выше 7,5 эВ при комнатной температуре и имеют полосы поглощения при 4,0, 5,5, 6,3 и 9,0 эВ [266].

Спектр свечения закаленных кристаллов $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O}_2$ [105] и аддитивно окрашенных кристаллов $\text{NaF} - \text{NaOH}$ [47] при стационарном возбуждении состоит из одной полосы с максимумом 1,95 эВ и полушириной 0,5 эВ при 80 К. Спектр возбуждения имеет полосы при 4,0, 5,5, 6,3 эВ и при $E > 9,5 \text{ эВ}$ [47]. В области 7,5 — 8,5 эВ спектр искажен поглощением H_a^- -центров. Наблюдаемые полосы по положению совпадают с полосами поглощения, связываемыми с центрами O^- -вакансия. В затухании свечения, измеренном при возбуждении в первой полосе поглощения, наблюдаются две компоненты, которые условно обозначены как быстрая и медленная. При понижении темпе-

ратуры интенсивность и время затухания обеих компонент увеличиваются. Быстрая и медленная компоненты затухания имеют существенно разные спектры. Полоса свечения с быстрым затуханием имеет максимум 1,72 эВ, полоса с медленным затуханием — 2,08 эВ при температуре 80 К [47].

После термического отжига кристаллов при 140 °С около 30 мин полоса свечения при 1,95 эВ исчезает и появляются две полосы свечения с максимумами 1,53 и 3,31 эВ, возбуждающиеся около 4,4 эВ [105]. По нашим данным, отжиг кристаллов при температурах выше 50 °С приводит к постепенному уменьшению полосы поглощения при 4,0 эВ и росту полосы при 4,5 эВ. Остальные полосы поглощения центров O^{--} -вакансия изменяются слабо. По всей видимости, изменения в спектрах поглощения и свечения связаны с агрегацией одиночных диполей O^{--} -вакансия.

1.2.3. Галоиды рубидия

По оптическим свойствам центров O^{--} -вакансия в галоидах рубидия имеется всего одна работа [211]. Кристаллы выращены с добавлением примеси $RbNO_3$. Центры O^{--} -вакансия получены взаимодействием F-центров с ионами NO_3^- при электролитическом окрашивании.

$RbCl$. После закалки кристаллов от 650 °С в спектре поглощения кристаллов наблюдались полосы при 2,58, 3,03, 3,93 и 5,08 эВ (рис. 1.6). При температурах выше комнатной наблюдались постепенное уменьшение полосы при 2,58 и увеличение при 3,03 эВ. Это интерпретировалось как результат объединения диполей O^{--} -вакансия в димеры. При температуре отжига 350 °С в спектре остается одна полоса при 4,5 эВ, которая обусловлена поглощением фазы Rb_2O .

$RbBr$. После закалки наблюдались полосы поглощения при 2,8, 3,1, 3,68, 4,92 и 5,53 эВ. При температуре 35 °С происходили уменьшение полосы поглощения при 2,8 эВ, рост полосы при 3,1 эВ и смещение в высокоэнергетическую сторону полосы при 3,68 эВ. Изменения спектров связаны с агрегацией диполей O^{--} -вакансия в димеры.

Переориентация диполей O^{--} -вакансия в галоидах рубидия изучена методом диэлектрических потерь. В кристаллах $RbCl$, $RbBr$, RbI после закалки наблюдались отчетливые пики диэлектрических потерь, обусловленные диполями O^{--} -вакансия. Измерения температурной зависимости частоты пиков позволили рассчитать энергию переориентации диполей. Энергии в $RbCl$, $RbBr$ и RbI равны 0,6, 0,56 и 0,5 эВ. Процесс агрегации и зависимость величины пика по-

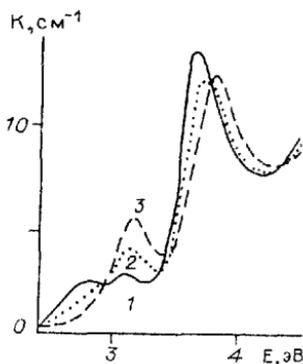


Рис. 1.6. Спектры поглощения центров O^{--} -вакансия в кристаллах $RbCl$ при 78 К после закалки от 650 °С (1) и последующего отжига при 35 °С в течение 2 (2) и 8 (3) ч [211].

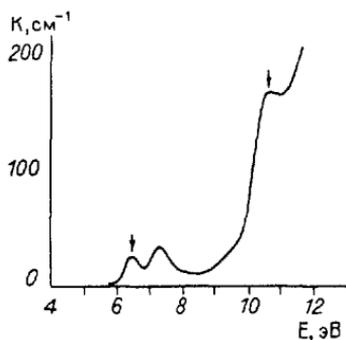


Рис. 1.7. Спектры поглощения кристаллов LiF с примесью 0,1 мас. % Li_2O . Стрелками указаны полосы поглощения центров O^{--} -вакансия.

ть от времени отжига при температурах 30 — 120 °С хорошо объяснялись кинетикой второго порядка, т.е. объединением диполей в димеры. Совокупность таких кривых при разных температурах позволила рассчитать энергию, необходимую для образования димеров, т.е. энергию диффузии диполей O^{--} -вакансия. В RbBr энергия равна 0,79 эВ, она существенно больше энергии переориентации диполей O^{--} -вакансия [211].

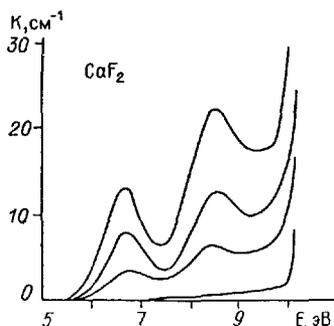
1.2.4. Галоиды лития

Центры O^{--} -вакансия изучены только в кристаллах фтористого лития. Кристаллы с примесью окиси лития содержат ряд полос в области вакуумного ультрафиолета и прозрачны в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. С увеличением концентрации Li_2O растет полоса поглощения при 10,5 эВ, что послужило основанием связать ее с поглощением ионов кислорода O^{--} [54]. Во время отжига беспримесных кристаллов в атмосфере кислорода при температурах выше 600 °С происходит диффузия ионов кислорода O^{--} в кристалл. Глубина проникновения ионов кислорода в кристалл, измеренная по полосе поглощения 10,5 эВ, позволила определить коэффициент диффузии [49]. Энергия диффузии, рассчитанная по температурной зависимости коэффициента диффузии, оказалась близкой к энергии миграции анионной вакансии. Это послужило основанием для предположения, что ионы кислорода диффундируют вместе с анионной вакансией в виде центров O^{--} -вакансия [49]. Вместе с полосой 10,5 в закаленных кристаллах LiF — Li_2O всегда присутствует значительно более слабая полоса с максимумом при 6,5 эВ, соотношение величин полос 10,5 и 6,5 эВ равно 6:1. Эта полоса также принадлежит центрам O^{--} -вакансия [264] (рис. 1.7). Во время отжига кристаллов при температурах выше 200 °С полоса при 6,5 эВ постепенно уменьшается, а при 9,5 эВ растет, что обусловлено агрегацией центров O^{--} -вакансия [264]. При освещении кристаллов светом с энергией фотонов выше 9,5 эВ происходит фотохимическое преобразование центров O^{--} -вакансия в F- и O^{--} -центры, что видно по уменьшению полос поглощения 10,5, 6,5 эВ и росту полос при 4,95 (F-центры), 11,3 эВ (ионы O^{--}) [265].

В спектрах свечения кристаллов LiF — Li_2O наблюдаются полосы с максимумами при 2,95 и 3,7 эВ. Первая возбуждается во всем диапазоне 6 — 11 эВ, а вторая — в полосе при 9,5 и около 11 эВ [264]. Во время отжига кристаллов при температуре 250 °С полоса при 2,95 эВ постепенно уменьшается, а полоса при 3,7 эВ растет. Эти результаты привели к выводу, что полоса 2,95 эВ связана с одиночными центрами

Р и с. 1.8. Спектры поглощения кристаллов CaF_2 — "чистых" и с различным уровнем примеси кислорода [268].

O^{--} -вакансия, а полоса 3,7 эВ — с агрегатами центров O^{--} -вакансия [264]. Кинетика затухания свечения центров O^{--} -вакансия в LiF состоит из быстрой (в наносекундном диапазоне) и медленной (в микросекундном диапазоне) компонент [262].



1.2.5. Щелочно-земельные фториды и фторгаллоиды

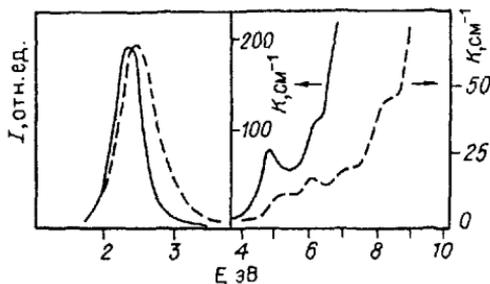
Щелочно-земельные фториды (MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) и фторгаллоиды (BaFCl , CaFCl и др.) — еще один класс кристаллов, в которых могут создаваться центры халькоген—вакансия. Все кристаллы обладают широкой запрещенной зоной, и полосы поглощения многих примесных центров, включая центры O^{--} -вакансия, попадают в область вакуумного ультрафиолета [5, 29, 268].

CaF_2 . Кристаллы фтористого кальция являются наиболее изученными среди других щелочно-земельных фторидов. Введение кислорода приводит к появлению в спектре полос поглощения с максимумами при 6,7, 8,4 и 9,2 эВ [5]. В работе [268] полоса при 9,2 эВ не обнаружена и показано, что имеется еще одна полоса поглощения возле экситонного края с максимумом около 10 эВ. С увеличением концентрации кислорода все три полосы растут пропорционально и принадлежат центрам O^{--} -вакансия (рис. 1.8) [268].

При освещении светом во второй полосе поглощения с энергией фотонов выше 7 эВ наблюдалось уменьшение полос поглощения O^{--} -вакансия и рост полос F_{2H} -центров [268]. В кристаллах CaF_2 с кислородом F_H -центры, образованные рентгеновским облучением, при температурах выше 150 К преобразовывались в F_{2H} -центры [270]. Повидимому, при фотодиссоциации центры O^{--} -вакансия, так же как и в щелочно-галлоидных кристаллах, распадаются на O^{--} - и F-центры, а затем F-центры преобразовываются в F_H и F_{2H} [268]. Эффективность фотодиссоциации при понижении температуры резко падает в интервале 300 — 240 К, а затем плавно уменьшается. Очевидно, участок резкого уменьшения эффективности фотодиссоциации обусловлен необходимостью термического "довозбуждения" центров O^{--} -вакансия, находящихся во втором возбужденном состоянии, для их диссоциации. Участок зависимости ниже 240 К имеет другую природу, которая будет рассмотрена в разделе 1.3.1.

В спектрах свечения кристаллов CaF_2 с примесью кислорода наблюдалась одна полоса с максимумом при 2,6 эВ (при 80 К). Спектр возбуждения содержит те же полосы, что и спектр поглощения [268]. При возбуждении поляризованным светом свечение центров O^{--} -ва-

*В этой статье центры обозначены как F_A и F_{2A}



Р и с. 1.9. Спектры поглощения (справа) и фотолюминесценции (слева) кристаллов BaF_2 (штриховая линия) и $BaFCl$ (сплошная линия), измеренные при 80 К.

кансия поляризовано. Поляризация свечения меняет знак в пределах первой полосы поглощения [263].

Переориентация диполей O^- -вакансия изучена

по токам деполяризации [86, 138]. Пик деполяризации, соответствующий переориентации O^- -вакансия, наблюдался при температуре 151 К. Энергия активации равна 0,47 эВ [138]. Вопрос о том, каким образом протекает переориентация диполей в CaF_2 , подробно не исследовался. Предполагалось, что переориентация осуществляется перемещением анионной вакансии вокруг иона кислорода [138]. В кристаллах CaF_2 с примесью NaF ионы натрия замещают ионы кальция в катионных узлах, а зарядовая компенсация осуществляется соседней анионной вакансией. Переориентация таких диполей может происходить только "вращением" анионной вакансии вокруг иона натрия. Пик деполяризации, обусловленный переориентацией диполей Na^- -анионная вакансия, наблюдался при температуре 167 К — более высокой, чем для диполей O^- -вакансия, и соответственно энергия переориентации немного больше — 0,54 эВ [138]. Близость энергии активации вращения диполей O^- и Na^- -вакансия позволила предположить, что поворот оси диполя O^- -вакансия также вызван прыжками анионной вакансии [138].

При медленном охлаждении кристаллов CaF_2 от высоких температур на кривой термодеполяризации не наблюдался пик при 151 К, т.е. все диполи O^- -вакансия находились в агрегатном состоянии. После отжига при 800 °С и закалки пик деполяризации появлялся [138]. О склонности одиночных диполей O^- -вакансия в CaF_2 к агрегации говорят также результаты по ионной проводимости [86]. В то же время изменений в спектрах поглощения, связанных с агрегацией диполей O^- -вакансия, не обнаружено [268]. По-видимому, агрегатные центры $(O^- \text{ -вакансия})_2$ имеют спектр поглощения, незначительно отличающийся от спектра диполей O^- -вакансия. В щелочно-галогенидных кристаллах спектры поглощения одиночных диполей O^- -вакансия и агрегатов существенно отличаются [163].

SrF_2 . В спектрах поглощения кристаллов с примесью кислорода наблюдалась полоса с максимумом при 5,8 эВ, возможно принадлежащая ионам O^- [87]. Спектры в более высокоэнергетической области не измерялись.

BaF_2 . В кристаллах фтористого бария с примесью BaO были измерены новые полосы поглощения при 5,2, 6,1, 7,2, 8,4 эВ (рис. 1.9). Полосы увеличивались с ростом концентрации BaO . Освещение кристаллов при комнатной температуре фотонами с энергией выше 6 эВ

приводило к уменьшению всех полос поглощения и появлению полос с максимумами около 1,9 эВ (в области F-полосы поглощения [109]).

Полоса свечения с максимумом при 2,38 эВ наблюдалась при возбуждении во всех полосах поглощения вплоть до 10 эВ (см. рис. 1.9). Выше 10 эВ возбуждалась только полоса свечения при 3,8 эВ, которая связана, очевидно, с экситонами.

Отжиг кристаллов при температурах 100 — 300 °С приводил к постепенному изменению спектра поглощения, уменьшению старых и появлению новых полос. Вместе с уменьшением начальных полос поглощения уменьшались эффективность фотохимического окрашивания кристаллов и интенсивность свечения кислородных центров.

ВаFCl. Две полосы поглощения с максимумами при 4,9 и 6,3 эВ наблюдались в закаленных кристаллах ВаFCl. После освещения светом с энергией фотонов выше 5,5 эВ кристаллы окрашивались. Эффективность фотохимического окрашивания сильно уменьшалась с понижением температуры от 270 до 160 К (аналогично окрашиванию рентгеновским излучением [27]) и оставалась постоянной в интервале 80 — 160 К. В кристаллах ВаFCl возможны два типа F-центров, занимающих вакансии хлора F(Cl) и фтора F(F) [221, 250, 337]. Спектры поглощения окрашенных кристаллов были довольно сложными. Полосы поглощения при 2,22 и 2,42 эВ были основными в окрашенных кристаллах. Полоса 2,22 эВ принадлежит F(Cl)-центрам [337], полоса 2,42 эВ может быть связана с F(Cl)-центрами, возмущенными соседними дефектами (возможно, ионами O²⁻). При освещении первоначально образовывались центры 2,42 эВ, а затем они термически (выше 260 К) или оптически преобразовывались в невозмущенные F(Cl)-центры. Небольшие полосы около 3 эВ в фотохимически окрашенных кристаллах связаны с F(F)-центрами и полосы около 1,4 эВ — с агрегатами F-центров [337].

Полоса свечения 2,35 эВ наблюдалась в кристаллах ВаFCl (см. рис. 1.8), в спектрах возбуждения отмечались полосы 4,6 и 6,3 эВ. При возбуждении выше 8 эВ полоса свечения 2,35 эВ сильно уменьшалась, а полоса 3,25 эВ появлялась. Последняя, очевидно, связана с экситонами.

Отжиг при 160 °С закаленных кристаллов ВаFCl приводил к монотонному сдвигу полосы 4,9 эВ в высокоэнергетическую сторону. Сдвиг полосы обусловлен агрегацией центров кислород-вакансия.

1.2.6. Центры халькоген-вакансия в щелочно-галогидных кристаллах

Центры S²⁻, Se²⁻, Te²⁻-вакансия также дают несколько полос поглощения в ультрафиолетовой области спектра (табл. 1.2). Низкоэнергетические полосы поглощения центров Se²⁻ и Te²⁻-вакансия расщеплены на две полосы. Величины расщепления находятся в интервале 0,2 — 0,3 эВ для Se²⁻-вакансия и 0,55 — 0,6 эВ для Te²⁻-вакансия [124]. Эти экспериментальные значения находятся в хорошем согласии с величинами спин-орбитального расщепления, рассчитанными для ионов Se²⁻ и Te²⁻ (0,25 и 0,6 эВ). Спин-орбитальное расщепление дает существенный вклад в спектры поглощения эксито-

Т а б л и ц а 1.2. Полосы поглощения центров халькоген-вакансия в кристаллах при 78 К [65, 172]

Параметры	NaCl	NaBr	KCl	KBr	KI	RbCl	RbCl	RbI
$S^{--}v_a^+$	4,26	4,13	3,15 3,85 4,7	3,21 3,86 5,7	3,37 4,46 5,35	2,98 3,58 4,49	2,94 3,48 4,29	3,05 4,12 4,89
$Se^{--}v_a^+$			3,14 3,41	3,05 3,32 4,19 4,46	3,14 3,34 4,26 4,51	2,87 3,12 4,06 4,36	2,81 3,06 3,79 4,08	2,87 3,07 3,91 4,15
$Te^{--}v_a^+$					2,88 3,45 4,16 4,78			2,67 3,24 3,86 4,45

нов [35] и центров SeH^- и TeH^- [124]. Во всех случаях с заполненных р-орбиталей электрон при возбуждении уходит на уровни, не являющиеся уровнями иона халькогена или галоида. После перехода электрона на возбужденные уровни ион халькогена или атом галоида могут остаться в двух состояниях, различающихся направлением суммарного спина и энергией. Вследствие этого все оптические переходы расщепляются на две компоненты. Для ионов O^- и S^- расщепление слишком мало, чтоб проявиться в спектрах поглощения.

Фотодиссоциация центров халькоген-вакансия происходит при возбуждении во всех полосах поглощения, кроме первой [181]. Продуктами фотодиссоциации при температурах около комнатной являются однозарядные ионы халькогена и F-центры [66, 125]. Эти свойства подобны свойствам центров O^- -вакансия.

Спектры свечения и возбуждения центров халькоген-вакансия гораздо сложнее, чем для O^- -вакансия. Наблюдались две или три полосы свечения в видимой области и три или четыре полосы в инфракрасной (0,4 — 0,9 эВ) при возбуждении в каждой полосе поглощения [182]. Наличие трех различных полос свечения в инфракрасной области объяснялось следующим образом [182]. При возбуждении дважды отрицательный ион халькогена преобразуется в однозарядный ион и квазисвободный электрон. Ион халькогена образует связь с одним из шести ближайших ионов щелочного металла. Образование связи сопровождается значительным смещением халькогена к щелочному иону. Образование связи и смещение доказаны по ЭПР для иона O^- в кристаллах KCl, KBr, RbCl [10, 284, 285]. Из-за нахождения в ближайшем узле анионной вакансии образуются три различных возбужденных состояния, в зависимости от того, с каким щелочным ионом образовалась связь. Это должно приводить к трем полосам свечения. Не совсем ясно, каким образом объясняется одновременное возникновение видимой и инфракрасной люминесценции?

В кристаллах NaCl — S⁻ наблюдались две полосы свечения с максимумами при 2,09 и 4,1 эВ, которые возбуждались в первой и

второй полосах поглощения соответственно [65]. Обнаружено, что свечение при 4,1 эВ с ростом температуры уменьшается и антикоррелирует с увеличением эффективности фотодиссоциации центров S^- -вакансия. Полагается, что при возбуждении во второй полосе поглощения заселяется возбужденное состояние, из которого электрон либо возвращается в основное состояние с излучением фотона, либо с энергией 0,22 эВ переходит на адиабатический потенциал, приводящий к распаду на S^- - и F-центры [62]. Эта схема — либо фотолюминесценция, либо распад — не универсальна, в кристаллах KCl, KBr тушение фотолюминесценции центров O^- -вакансия начинается раньше, чем фотохимический распад [163].

1.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕНТРОВ O^- -ВАКАНСИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Центры халькоген-вакансия в щелочно-галогидных кристаллах участвуют во многих фотохимических и радиационных процессах. Они относительно легко (примерно как F-центры) мигрируют по кристаллу при комнатной и более высоких температурах и могут объединяться в димеры и более сложные агрегаты. При возбуждении ультрафиолетовым светом центры халькоген-вакансия распадаются на F-центры и ионы O^- , причем этот процесс имеет сильную температурную зависимость. Центры O^- -вакансия могут захватывать электроны и дырки и участвовать в образовании лазерно-активных $(F_2^+)_n$ -центров в щелочно-галогидных кристаллах. Рассмотрим подробнее эти процессы.

1.3.1. Фотохимическая реакция

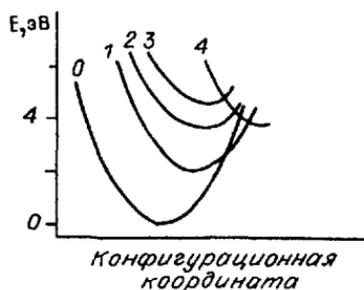
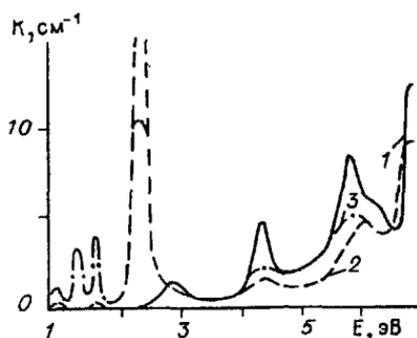
Впервые явление фоточувствительности, т. е. изменения окраски под действием ультрафиолетового излучения, в щелочно-галогидных кристаллах с примесью KNO_3 после электролитического окрашивания изучено Хильшем и др. [62, 185, 229]. Окрашивание вызвано реакцией [213]



Образование F-центров было доказано по появлению в кристаллах F-полос поглощения. Образование ионов O^- было доказано в KCl, KBr значительно позднее по спектрам ЭПР Зандером [284, 285]. Поскольку Гуммером [163] показано, что центры состоят из иона кислорода и соседней анионной вакансии, то реакцию правильнее записать в виде



Наиболее полно фотохимическая реакция с участием центров O^{--} -вакансия изучена в работе [128]. Реакция протекает при освещении светом во второй и третьей полосах поглощения центров O^{--} -вакансия в KCl (рис. 1.10). При возбуждении в первой полосе поглощения фото-диссоциация не наблюдалась, квантовый выход меньше 10^{-1} . Наблюдалась прямопропорциональная зависимость между



Р и с. 1.10. Спектры поглощения центров O^{2-} -вакансия в кристаллах KCl, измеренные при температуре 78 К, после закаливания (1), освещения во второй полосе поглощения O^{2-} -вакансия при 295 К (2) и последующего — в F-полосе при 250 К (3) [128].

Р и с. 1.11. Схема конфигурационных кривых для электронных переходов в центрах O^{2-} -вакансия в KCl [128]. Состояния: 0 — основное, 1 — 3 — возбужденные, 4 — соответствующее ионизации O^{2-} .

уменьшением полос центров O^{2-} -вакансия и ростом F-полосы поглощения:

$$(\Delta K \cdot H)_F = (4,2 \pm 0,15) (\Delta K \cdot H)_{O^{2-}}, \quad (1.21)$$

где K — коэффициент поглощения в максимуме второй полосы центров O^{2-} -вакансия (при 4,34 эВ) или F-полосы; H — ширина полосы на полувысоте. Это соотношение дало возможность определять концентрацию центров O^{2-} -вакансия в KCl:

$$C(O^{2-}v_3^+) = 4,4 \cdot 10^{16} (K \cdot H). \quad (1.22)$$

Эффективность фотохимической реакции сильно зависит от температуры [128]. Квантовый выход на начальном участке реакции при температуре 343 К достигает величины 0,4. С понижением температуры он резко уменьшается при температурах ниже 270 К и при температуре 200 К падает практически до нуля. Подобная картина наблюдалась и при возбуждении в третьей полосе поглощения. Для объяснения наблюдаемого поведения предложена следующая феноменологическая модель [128] (рис.1.11). После поглощения фотона электрон оказывается на возбужденном уровне, с которого возможны два пути: либо излучательный переход в основное состояние с вероятностью A , либо термический безызлучательный переход на конфигурационную координату основного состояния или диссоциации. С возбужденного состояния (см. рис. 1.11, кривые 2,3) электрон может попасть на терм основного состояния с полной вероятностью $C \exp(-E/kT)$ или произойдет диссоциация с вероятностью $B \exp(-E/kT)$. Энергия E отсчитывается от нижней точки возбужденного состояния до точки пересечения кривых возбужденного состояния и состояния диссоциации. Итак, относительная вероятность диссоциации после возбуждения запишется в виде

$$V = B \exp(-E/kT) / [A + (B + C) \exp(-E/kT)]. \quad (1.23)$$

Эта вероятность характеризует начальный квантовый выход фотохимической реакции распада. Вышеприведенная формула хорошо описывает температурную зависимость начального квантового выхода фотодиссоциации O^{--} -вакансия в KCl. Энергия, необходимая для термического ухода электрона с возбужденных состояний, оказалась равной 0,6 эВ для второй полосы поглощения и 0,3 эВ для третьей полосы центров O^{--} -вакансия в KCl [128]. При освещении немного более половины центров O^{--} -вакансия преобразовывалось в F- и $O^{\cdot-}$ -центры. Неполнота фотохимического преобразования обусловлена обратными реакциями объединения F и $O^{\cdot-}$ в центры O^{--} -вакансия [128]. Уменьшение концентрации центров O^{--} -вакансия в кристаллах KCl и KBr вследствие фотодиссоциации наблюдалось также по уменьшению интенсивности фотолюминесценции и пика диэлектрических потерь [163]. Фотодиссоциация центров O^{--} -вакансия изучена в кристаллах LiF [265], NaCl [46], NaF, NaBr [267], CaF₂ [268], BaF₂, BaFCl.

В интервале температур между 200 и 77 К фотохимическая реакция в большинстве кристаллов не происходит. При гелиевых температурах реакция вновь начинает протекать [181]. В кристаллах KI, KBr три освещения светом ртутной лампы уменьшались полосы поглощения центров халькоген-вакансия и появлялось поглощение в области F_H-полосы [181]. Новая полоса поглощения немного уширена и сдвинута в низкоэнергетическую сторону относительно F-полосы. Эти центры получили название F_H-центров [181]. Количество центров халькоген-вакансия, которое можно было преобразовать в результате низкотемпературной фотохимической реакции, невелико и колебалось в пределах 4–20%. При температуре жидкого гелия продукты реакции стабильны. Но уже при 77 К начинается обратное восстановление центров халькоген-вакансия. Ниже температуры 200 К обратное восстановление протекает до полного исчезновения поглощения F_H-центров [181]. Обратное преобразование не следует простому закону. При температурах выше 200 К часть F_H-центров преобразуется в невозмущенные F-центры так, как будто бы они получены освещением при температурах выше 200 К [181].

В кристаллах фтористого кальция на температурной зависимости фотохимической реакции центров O^{--} -вакансия можно выделить два участка [268]. Первый наблюдается в интервале температур 270–240 К и характеризуется резким уменьшением эффективности окрашивания. На втором при температурах ниже 240 К эффективность фотохимического окрашивания уменьшается медленно. Дальше будет показано, что низкотемпературный участок фотохимической реакции в CaF₂ связан с переносом электронов с одних центров O^{--} -вакансия на другие.

Фотохимическая реакция других центров халькоген-вакансия имеет много общего с реакцией центров O^{--} -вакансия. Наиболее изучена фотодиссоциация центров S^{••}-вакансия. Фотохимическая реакция протекает при комнатной температуре при освещении во второй полосе поглощения [126, 243]. Освещение в первой полосе поглощения не приводит к фотохимической реакции, во второй полосе поглощения центров S^{••}-вакансия при температуре жидкого азота не

приводит к фотохимическому окрашиванию кристаллов KCl [66], KBr [66, 181], NaCl [67, 69], но окрашивает кристаллы NaBr [69]. Эффективность окрашивания кристаллов NaBr с понижением температуры от 270 до 220 К уменьшается примерно в 2 раза и остается постоянной при дальнейшем понижении температуры. Полуширина полосы поглощения F-центров, образованных при низких температурах, примерно в 1,3 раза больше обычного. При нагревании обесцвеченных кристаллов выше 240 К F-полоса приобретает нормальную полуширину [69].

Суммируя обзор экспериментальных данных по фотохимии центров халькоген-вакансия в щелочно-галогидных кристаллах, можно сделать следующие выводы: 1) фотохимическая реакция наблюдается при возбуждении во второй и более высокоэнергетических полосах поглощения, 2) существуют, по крайней мере, два участка на температурной зависимости фотохимической реакции: высоко- и низкотемпературный. В одних кристаллах они примыкают друг к другу, в других — отделены областью температур, в которой реакция не наблюдается. Низкотемпературную фотохимическую реакцию можно рассматривать как начальный этап высокотемпературной, дальнейшее протекание которой тормозится отсутствием диффузии продуктов реакции.

Имеются два возможных объяснения фотохимической реакции центров халькоген-вакансия в щелочно-галогидных кристаллах. По первой модели реакция начинается с закрепления электрона на соседней анионной вакансии, а по второй — с ухода электрона центра и захвата его на другом центре халькоген-вакансия. По первой модели предполагается, что при освещении электрон переходит на анионную вакансию и задерживается на ней [181]. Таким образом, при гелиевых температурах образуются F-центры около однозарядных ионов халькогена: $F_H(\text{Ch}^-)$. В последнее время в щелочно-галогидных кристаллах исследован ряд F_H -центров, в которых F-центры находятся в ближайшем соседстве с ионами OH^- [153], CN^- [333], H^- [251], F^- [303]. В решетке типа хлористого натрия возмущение F-центров невелико и приводит к небольшому "красному" сдвигу F-полосы и ее уширению. По первой модели фотохимической реакции при температурах выше 200 К часть F-центров отходит от ионов халькогена и образуются отдельные F- и Ch^- -центры. Это является самым "узким" местом первой модели, так как в щелочно-галогидных кристаллах термическая миграция F-центров начинается при температурах выше 370 К.

Другое возможное объяснение фотохимического процесса — это переход электрона с возбужденного уровня в зону проводимости и захват его на другом центре халькоген-вакансия. Центр, захвативший электрон, как будет показано дальше, можно рассматривать как $F_H(\text{Ch}^-)$. Существование таких центров было доказано в кристаллах LiF, NaCl, CaF_2 [45]. Центр халькоген-вакансия, лишенный связывающего электрона, может при температурах подвижности анионных вакансий распаться и это приведет после захвата анионной вакансией электрона к образованию изолированных F-, Ch^- -центров. Центры O^- -вакансия, лишенные электрона, обнаружены методом ЭПР в

кристаллах CaF_2 [83, 136, 137]. Можно усмотреть определенную аналогию между этой моделью фотохимического процесса и процессом стимулированной освещением миграции F-центров. Освещение кристаллов при температуре выше 200 К в F-полосе поглощения приводит к ионизации F-центра и захвату электрона другим F-центром, образуются анионная вакансия и F'-центр [253]. Анионная вакансия при этих температурах мигрирует и может захватываться дефектами. Последующий захват освобожденного из F'-центра электрона приводит к образованию F-центра в новом месте решетке или около дефекта.

К настоящему времени нельзя окончательно сделать выбор в пользу одного из объяснений фотохимического процесса, хотя экспериментально более вероятна вторая модель.

Не менее интересен вопрос о том, что происходит после фотохимической реакции с ее продуктами? При нагревании до температур 700–900 °С наблюдается обратное преобразование F-центров и ионов O^- в центры O^{--} -вакансия. Обратное преобразование в кристаллах хлористого калия протекает также при освещении кристаллов в F-полосе поглощения. Как предполагается, обратная реакция протекает в три этапа [313]:



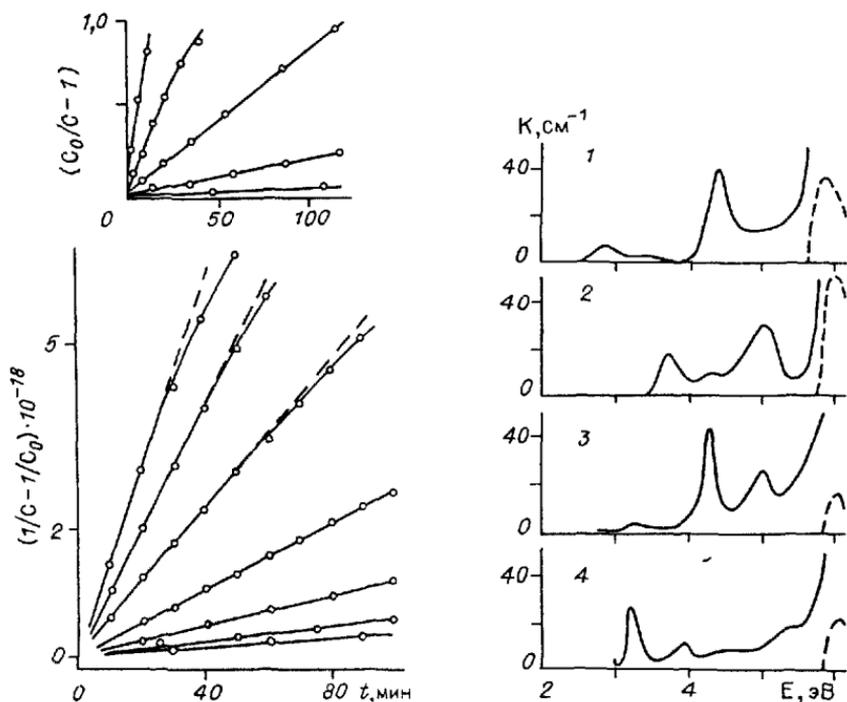
Оказалось, что начальная скорость восстановления центров O^{--} -вакансия при освещении кристаллов KCl не зависит от температуры в интервале 150–210 К. Предполагается, что скорость восстановления определяется маловероятным захватом электронов ионами кислорода O^- . Этот процесс, по-видимому, мало зависит от температуры и определяет начальную скорость протекания реакции восстановления [313].

1.3.2. Агрегация

Обычно при температурах выше комнатной центры O^{--} -вакансия становятся подвижными и объединяются в агрегаты. Это приводит к изменению спектров поглощения [127] и свечения [163, 182], уменьшению пика диэлектрических потерь [211] и пика термодеполяризации [210], связанных с переориентацией центров O^- -вакансия. Логично полагать, что первичными агрегатами являются комплексы из двух диполей O^{--} -вакансия — димеры. В этом случае кинетика уменьшения концентрации диполей O^{--} -вакансия при постоянной температуре будет описываться формулой [163]

$$dC/dt = -AC_0 t, \quad (1.27)$$

где C — концентрация диполей O^{--} -вакансия, C_0 — начальная концентрация диполей, t — время и A — константа, которая пропорциональна $\exp(-E/kT)$. Здесь E — энергия активации процесса агрегации диполей в димеры, T — абсолютная температура.



Р и с. 1.12. Агрегация диполей O^{2-} -вакансия в кристаллах KCl (вверху) [164] и RbCl (внизу) во время изотермического отжига при температурах в интервале 300–380 К [211].

Р и с. 1.13. Изменения спектров поглощения кристаллов KCl, обусловленные агрегацией диполей O^{2-} -вакансия, после закалки от 650 °С (1) и отжига 1 ч при 165 °С (2), 2,5 ч при 290 °С (3), 14 ч при 320 °С (4). Спектры измерены при температуре 78 К.

Приведенное уравнение можно преобразовать к удобному для построения графика виду [163]:

$$(C_0/C - 1) = A C_0 t. \quad (1.28)$$

Уменьшение концентрации диполей O^{2-} -вакансия в кристаллах хлористого калия в интервале температур 300–380 К в соответствующих координатах выражается прямыми линиями (рис. 1.12). То есть, первичными агрегатами (по крайней мере, при не очень высоких температурах) являются димеры [163]. Энергия активации этого процесса, определенная для концентраций от 10^6 до 10^{10} см⁻³, оказалась равной 0,85 эВ [163]. Таким же образом показано, что димеры являются первичными агрегатами диполей O^{2-} -вакансия в кристаллах RbBr [211]. Получена энергия агрегации в димеры 0,79 эВ. По нашим данным в кристаллах CaF₂ пик термодеполяризации диполей O^{2-} -вакансия при 151 К и соответственно их концентрация уменьшаются во время отжига при температурах 100–200 °С. Уменьшение величины пика деполяризации подчиняется уравнению (1.28). Энергия агрегации диполей O^{2-} -вакансия в димеры равна 1,30 эВ. Следует заметить, что энергия в 2,8 раза больше энергии переориентации

диполей O^{--} -вакансия, равной 0,47 эВ [138]. В кристаллах KCl и RbBr энергия агрегации больше примерно в 1,4 раза.

Последовательный отжиг кристаллов KCl с центрами O^{--} -вакансия при температурах ниже 470 К приводит к монотонным изменениям спектра поглощения. Полосы поглощения центров O^{--} -вакансия постепенно уменьшаются и растут новые полосы, которые обусловлены поглощением димеров. При больших временах отжига спектр поглощения перестает изменяться [163]. Последующий отжиг кристаллов при более высоких температурах вновь приводит к изменению спектра поглощения. Гуммер выделил три типа спектров поглощения, измеренных в кристаллах KCl после длительного отжига при определенных температурах [163] (рис. 1.13). Низкотемпературный отжиг, проводимый после высокотемпературного, не приводит к изменению спектра поглощения. Все это наводит на мысль, что в кристаллах KCl кроме димеров существуют еще по крайней мере два вида более крупных агрегатов из диполей O^{--} -вакансия, каждый из которых образуется при определенных температурах.

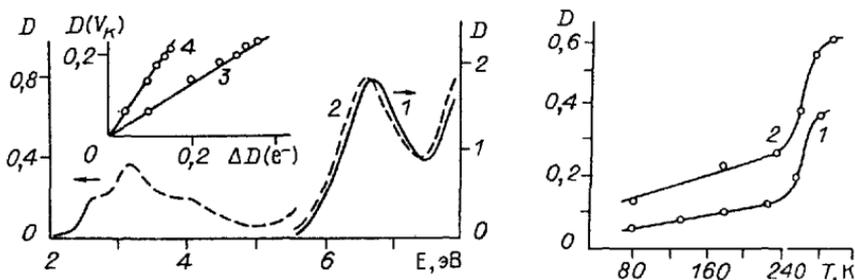
Изменения спектров поглощения после отжига при температурах 320–470 К, подобные изменениям спектров в кристаллах KCl, наблюдались также в кристаллах галоидов рубидия [211], NaCl [19, 46], NaF и LiF. В кристаллах фтористого лития изменения спектров поглощения наступали после отжига при температурах выше 520 К, что, по-видимому, связано с большей энергией, необходимой для миграции и агрегации диполей O^{--} -вакансия в этих кристаллах [264].

1.3.3. Захват электронов и дырок центрами O^{--} -вакансия

Одним из интересных свойств центров O^{--} -вакансия в ионных кристаллах является их способность захватывать электроны и дырки. Захват дырок центрами O^{--} -вакансия изучен пока только в кристаллах фтористого кальция методами ЭПР и ДЭЯР [83, 136, 137]. Захват электронов исследован в кристаллах CaF_2 , NaCl, LiF по спектрам поглощения [45].

Электронные состояния центра O^{--} -вакансия образуются из состояний ионов кислорода и анионной вакансии [163]. В основном состоянии центра O^{--} -вакансия шесть внешних электронов центра находятся на орбиталях, образованных в основном из 2p-орбиталей иона кислорода. Возбужденные состояния центра O^{--} -вакансия образованы в основном из орбиталей анионной вакансии. При захвате дырки центр O^{--} -вакансия ($O^{--}v_a^+$) преобразуется в $O^-v_a^+$, а при захвате электрона – в $(O^{--}v_a^+)e^-$. Поскольку орбитали кислорода заняты, электрон в последнем центре попадает на 1s-уровень анионной вакансии, т.е. образуется F-центр, возмущенный соседним ионом кислорода O^{--} . Согласно общепринятой системе обозначим его $F_H(O^{--})$.

Дырочные центры. В кристаллах CaF_2 с примесью кислорода после рентгеновского облучения при комнатной температуре обнаружен сигнал ЭПР дефектов с осью симметрии $\langle 100 \rangle$, который наблюдался при температурах ниже 110 К. Авторы предположили, что этот сигнал



Р и с. 1.14. Спектры поглощения кристаллов CaF_2 , измеренные до (1) и после (2) рентгеновского облучения при 80 К [268].

Врезка - зависимость между величинами полос дырочных V_k и электронных центров, образующихся в процессе рентгеновского облучения и измеренных при 3,2 (3) и 5,8 (4) эВ.

Р и с. 1.15. Температурная зависимость эффективности окрашивания кристаллов $\text{CaF}_2\text{-O}^-$ при освещении светом дейтериевой лампы ДДСЗО (1) [268] и рентгеновским излучением (2) [45].

обусловлен аниозамещающим ионом кислорода O^- , в ближайшем окружении которого отсутствует один ион фтора. Центр был обозначен как $(\text{OF})^-$ [83]. Позднее модель центра была подтверждена изучением спектров ЭПР и ДЭЯР [137]. При температурах ниже 77 К центр имеет ось симметрии вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и неспаренный электрон взаимодействует с неэквивалентными ядрами. При комнатной температуре в спектрах ЭПР проявляется взаимодействие с двумя эквивалентными ядрами фтора. Это противоречие объясняется усреднением низкотемпературной асимметрии за счет перескока иона кислорода в соседнюю вакансию. Оценочная энергия, необходимая для таких перескоков, равна 0,01 эВ [136], что значительно меньше энергии переориентации исходного центра O^- -вакансия, равной в CaF_2 0,47 эВ [138]. Переориентация центра O^- -вакансия совершается в щелочно-галогидных кристаллах также путем перескока иона кислорода в соседнюю вакансию [210]. После рентгеновского облучения при 80 К в спектрах ЭПР кристаллов CaF_2 с примесью кислорода наблюдался хорошо известный сигнал V_k -центров. После нагрева до 150 К сигнал V_k -центров исчезал и появлялся спектр центров O^- -вакансия. Концентрация таким способом образованных центров $\text{O}^- v_a^+$ равнялась концентрации V_k -центров до нагревания. Рентгеновское облучение при 300 К сразу же приводило к образованию центров O^- -вакансия [136].

Электронные центры. Центры O^- -вакансия, захватившие электрон, создавались либо рентгеновским облучением при низких температурах, либо обесцвечиванием F-центров [45]. Под действием рентгеновского облучения в кристаллах образуются свободные электроны и дырки. При низких температурах часть электронов может захватываться центрами O^- -вакансия, а соответствующая часть дырок автолокализуется. В спектрах поглощения должны наблюдаться $F_{II}(\text{O}^-)$ - и V_k -центры. Такие процессы отмечаются в кристаллах фтористого кальция, где эффективность образования собственных радиационных дефектов чрезвычайно низка. В кристаллах фтористого лития

наряду с образованием $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ - и V_k -центров при рентгеновском облучении идет образование собственных F- и H-центров. В кристаллах NaCl эффективность радиационного образования $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ и V_k -центров низка.

Фтористый кальций. Центры $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия в кристаллах фтористого кальция имеют три полосы поглощения с максимумами при 6,7, 8, 4 и около 10 эВ [268]. После рентгеновского облучения при 80 К в кристаллах образуются V_k (полоса при 3,9 эВ) и $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ (полосы при 2,8 и 3,2 эВ) центры. В [270] центры $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ обозначены как $F_A(O^{\cdot\cdot-})$. Наблюдалась прямо пропорциональная зависимость между ростом V_k - и $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ -полос поглощения (рис. 1.14) [268]. Полоса поглощения центров $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия при 6,7 эВ уменьшается и полосы поглощения новых центров появляются с низкоэнергетической стороны от полос 6,7 эВ и, возможно, 8,4 эВ. Беспримесные кристаллы фтористого кальция при таких дозах рентгеновского облучения не окрашиваются. Это доказывает, что при рентгеновском облучении не протекает других процессов кроме захвата электронов центрами $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия и автолокализации дырок. Новые полосы поглощения, появляющиеся возле полос $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия, принадлежат, очевидно, $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ -центрам. При нагревании полное разрушение V_k -полосы поглощения сопровождается незначительным уменьшением полос $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ -центров. Это означает, что основная доля V_k -центров захватывается центрами $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия. Полное преобразование V_k - в $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ -центры при нагревании было доказано также по ЭПР [136].

Эффективность радиационного окрашивания кристаллов фтористого кальция с примесью кислорода медленно увеличивается в интервале 80—240 К и резко возрастает в интервале 240—300 К (рис. 1.15) [268]. Спектры поглощения и температурные зависимости окрашивания кристаллов при рентгеновском облучении и освещении светом с энергией фотонов больше 7,5 эВ подобны и, следовательно, обусловлены одинаковыми процессами. В интервале температур 300—240 К центры $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия, возбужденные рентгеновским излучением или фотонами, диссоциируют. В интервале температур 240—80 К при рентгеновском облучении происходят захват электронов центрами $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия и автолокализация дырок или их захват центрами $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия. Следовательно, при фотовозбуждении в этом интервале температур происходит перенос электрона с одних центров $O^{\cdot\cdot-}$ -вакансия на другие с образованием центров $F_H(O^{\cdot\cdot-})$ и $O^{\cdot\cdot-}v_a^+$.

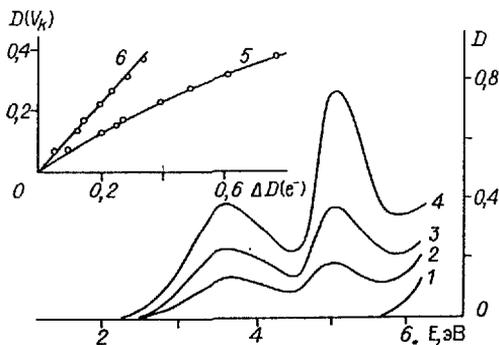


Рис. 1.16. Рост дырочных и электронных полос поглощения во время рентгеновского облучения кристаллов LiF—Li₂O (1—4).

Врезка — связь концентраций V_k - и электронных центров (в 5,1 (5) и 5,9 (6) эВ) [45].

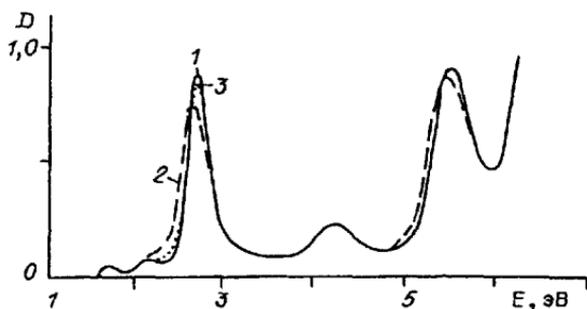
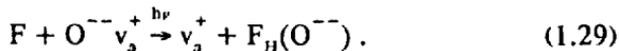


Рис. 1.17. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов NaCl-OH^- при температуре 80 К [45] после закаливания от 600 °С (1), освещения в 3 эВ (2) и последующего нагрева до 300 К (3).

Фтористый литий. Центры O^{--} -вакансия во фтористом литии имеют полосы поглощения с максимумами при 6,5 и 10,5 эВ [265]. Рентгеновское облучение кристаллов при температуре 80 К приводит к появлению V_k (полоса при 3,6 эВ) и F (полоса при 5,1 эВ) центров. С низкоэнергетической стороны полосы поглощения центров O^{--} -вакансия при 6,5 эВ появляется новая полоса поглощения (рис. 1.16). С увеличением дозы рентгеновского облучения наблюдается прямо пропорциональная зависимость между величинами V_k и новой полосы и нелинейная зависимость между F- и V_k -полосами (см. рис. 1.16). В беспримесных кристаллах фтористого лития эффективность радиационного образования F-центров в несколько раз меньше. Очевидно, в кристаллах LiF при 80 К наряду с захватом электронов центрами O^{--} -вакансия и автолокализацией дырок идет образование собственных радиационных F- и H-центров. H-центры термически стабильны до 60 К, при более высоких температурах они преобразуются в центры типа X_3^- , полоса поглощения которых находится при 11 эВ [237]. На начальном этапе облучения скорость образования примесных центров максимальна, с увеличением дозы облучения она постепенно снижается. Это следует из насыщения количества V_k -центров (см. рис. 1.16). Следовательно, полоса поглощения при 5,0 эВ, появляющаяся на начальном этапе облучения, сдвинутая на 0,1 эВ в низкоэнергетическую сторону относительно F-полосы и имеющая большую полуширину, принадлежит центрам $F_H(\text{O}^{--})$ [45].

Хлористый натрий. Центры O^{--} -вакансия в кристаллах хлористого натрия имеют полосы поглощения с максимумами при 4,2, 5,4 и 7,4 эВ при 80 К [45, 327]. При освещении кристаллов в области 3–3,5 эВ (с высокоэнергетической стороны F-полосы) при температуре 80 К F-полоса смещается в низкоэнергетическую сторону и немного уширяется. При этом наблюдается также смещение в низкоэнергетическую сторону полосы поглощения центров O^{--} -вакансия с максимумом при 5,4 эВ (рис. 1.17). Поскольку освещение кристаллов NaCl в F-полосе при низких температурах приводит к ионизации F-центров [275], можно полагать, что электроны, ушедшие с F-центров, захватываются центрами O^{--} -вакансия:

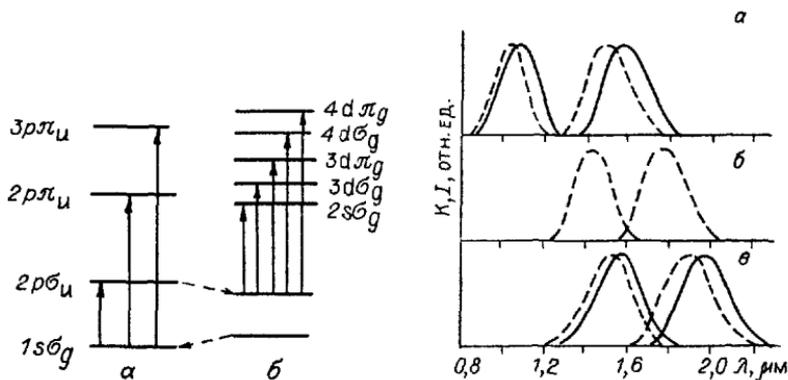


При нагревании кристаллов наблюдается обратное преобразование в интервале температур 200—240 К, восстанавливается начальная полоса при 5,4 эВ и почти полностью F-полоса (см. рис. 1.17). Поскольку при этих температурах начинается миграция анионных вакансий, можно полагать, что анионные вакансии вследствие кулоновского притяжения подходят к отрицательно заряженным $F_H(O^{\ominus})$ -центрам. При определенных расстояниях происходит туннелирование электрона с $F_H(O^{\ominus})$ -центра на анионную вакансию. Неполное восстановление F-полосы поглощения говорит о том, что мигрирующие анионные вакансии частично захватываются какими-то дефектами. Как будет показано в следующем параграфе, такими дефектами являются центры O^- -вакансия. Увеличивая относительную концентрацию F-центров (путем фотодиссоциации H_3^- или $O^{\ominus}V_3^+$), можно добиться практически полного преобразования центров O^- -вакансия в центры $F_H(O^{\ominus})$. При этом максимум полосы при 5,4 эВ смещается до 5,3 эВ (см. рис. 1.17).

Таким образом, на примере кристаллов LiF, NaCl, CaF₂ показано образование центров $F_H(O^{\ominus})$. Центры имеют несколько полос поглощения. Низкоэнергетическую полосу поглощения можно рассматривать как поглощение возмущенных F-центров. В щелочно-галогидных кристаллах LiF и NaCl возмущение F-центра ионом кислорода O^- невелико и не приводит к значительным изменениям F-полосы поглощения. Подобное изменение F-полосы поглощения наблюдалось для ряда F_H -центров в кристаллах хлористого калия [153, 212, 303]. В кристаллах CaF₂ примесный ион кислорода расположен в ближайшей координационной сфере от F-центра и возмущение достаточно сильно для расщепления возбужденного 2p-состояния F-центров на 0,4 эВ. Значительные расщепления возбужденного состояния F-центров наблюдались также для F_A -центров в щелочно-галогидных кристаллах со структурой NaCl [253] и для $F_H(CN^-)$ -центров в кристаллах CsCl [322], для которых возмущающие примесные ионы находятся в первой координационной сфере. Следующие полосы поглощения $F_H(O^{\ominus})$ -центров более или менее смещены в низкоэнергетическую сторону относительно полос центров O^- -вакансия.

1.3.4. Участие в образовании "лазерных" (F_2^+) n-центров

Одним из наиболее интересных и важных с практической точки зрения процессов с участием центров O^- -вакансия в щелочно-галогидных кристаллах является процесс образования F_2^+ -центров, стабилизированных кислородом. F_2^+ -центры в щелочно-галогидных кристаллах представляют собой две соседние анионные вакансии, захватившие электрон. Центры обладают почти идеальными лазерными свойствами [259]. Практическому использованию кристаллов с F_2^+ -центрами препятствует их невысокая термическая устойчивость. Проблеме повышения термической устойчивости F_2^+ -центров посвящено большое количество работ (см., например, [40, 44, 146]). В пос-

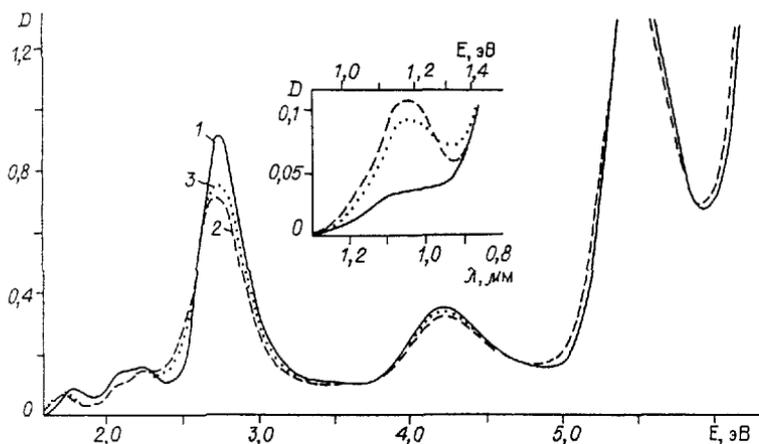


Р и с. 1. 18. Схема энергетических уровней центров F_2^+ : O^{--} в кристаллах NaCl [144]. а - нормальная, б - релаксированная конфигурации.

Р и с. 1. 19. Нормированные спектры поглощения (левые кривые) и свечения (правые кривые) центров $(F_2^+)_H$ в кристаллах NaCl (а), KCl (б), KBr (в). Для каждого кристалла получено две группы переходов: одна - после агрегации F-центров освещением при 270 К (штриховые кривые), другая - последующим F-обесцвечиванием при 80 К (сплошные кривые). В кристаллах KCl сплошные кривые (не показаны) совпадают со спектрами "чистых" F_2^+ -центров [327].

леднее время значительные успехи в применении лазеров на F_2^+ -центрах окраски достигнуты при использовании аддитивно окрашенных кристаллов NaCl-OH [256, 327].

F_2^+ -центры, возмущенные примесными анионами, предложено называть $(F_2^+)_H$ -центрами [327]. В кристаллах NaCl, KCl, KBr с O_2^- -центрами и NaCl-OH-центры O^{--} -вакансия были получены аддитивным окрашиванием, $(F_2^+)_H$ - освещением кристаллов в F-полосе поглощения при температурах подвижности анионных вакансий. Поскольку в кристаллах кроме F-центров содержится большое количество центров O^{--} -вакансия, последние могут служить ловушками для F-центров. Предполагается, что $(F_2^+)_H$ -центр образуется при захвате мигрирующего (за счет освещения) F-центра центром O^{--} -вакансия и представляет собой F_2^+ -центр, стабилизированный соседним ионом кислорода O^- [327]. Близость спектров низкоэнергетических переходов $(F_2^+)_H$ -центров к спектрам F_2^+ предполагает, что присоединенный F-центр и зарядокомпенсирующая анионная вакансия (соседствующая с ионом O^-) располагаются в соседних узлах [327]. Впервые модель F_2^+ -центра около иона O^{--} была предложена для объяснения свойств возмущенных F_2^+ -центров в кристаллах LiF-OH после большой дозы γ -облучения [31]. Полосы поглощения и свечения $(F_2^+)_H$ -центров в кристаллах NaCl, образованных освещением при 290 К, незначительно отличаются от полос невозмущенных F_2^+ -центров (рис.1.18). Это обстоятельство дало повод авторам [144, 145, 256]



Р и с. 1.20. Изменения спектров поглощения аддитивно окрашенных кристаллов NaCl-OH при температуре 80 К (1), после освещения в F-полосе поглощения при 250 К (2) и последующего нагрева до 300 К (3).

считать их невозмущенными F_2^+ -центрами. Однако в кристаллах KCl, KBr это отличие существенно больше и не оставляет сомнений, что во всех кристаллах (NaCl, KCl, KBr) после F-освещения при температурах около комнатной образуются $(F_2^+)_H$ -центры (рис. 1.19) [327]. Если после образования $(F_2^+)_H$ -центров кристаллы охладить до 77 К и вновь осветить F-светом, то в кристаллах NaCl, KBr происходит смещение в низкоэнергетическую сторону полос поглощения и свечения $(F_2^+)_H$ -центров [256, 327]. В кристаллах KCl наблюдалось смещение в высокоэнергетическую сторону [327]. При нагревании до комнатной температуры начальные полосы $(F_2^+)_H$ -центров восстанавливаются. Предполагается, что в кристаллах существуют, по крайней мере, два возможных взаимных расположения иона O^{--} и F_2^+ -центра. Одна конфигурация более устойчива термически, а другая более устойчива оптически, т. е. при освещении F-светом [327].

В кристалле NaCl переход в другую конфигурацию совершается освещением кристалла при температурах выше 60 К, обратное преобразование происходит во время нагрева при температурах выше 210 К и попадает в область температур переориентации диполей O^{--} -вакансия [226]. Это позволяет сделать вывод о том, что ион кислорода находится близко к F_2^+ -центру в NaCl уже при комнатной температуре [226], так что правильнее обозначать их как $(F_2^+)_H$.

Весьма важно знать, что происходит с F-центрами и центрами O^{--} -вакансия при образовании $(F_2^+)_H$ -центров. В кристаллах NaCl образование $(F_2^+)_H$ -центров при 300 К сопровождается ростом F_2^+ -полосы поглощения, уменьшением F-полосы [256]. В кристаллах NaCl, KCl, KBr образование $(F_2^+)_H$ -полосы поглощения при 290 К сопровождалось

примерно равным уменьшением F-полосы по величине, небольшим сдвигом ее максимума в низкоэнергетическую сторону и уширением [327]. Подобные результаты получены также нами в аддитивно окрашенных кристаллах NaCl-OH (рис. 1.20).

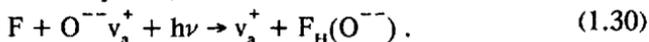
Полученные результаты не согласуются с представлениями об образовании $(F_2^+)_{II}$ -центра как об объединении F-центра с центром O^- -вакансия (как это предполагается в [327]). В самом деле образование $(F_2^+)_{II}$ -центров по этому механизму должно сопровождаться таким же по концентрации уменьшением F-центров. Учитывая соотношение сил осцилляторов для F- и F_2^+ -центров $f(F_2^+)/f(F)=0,19$ в KCl [59]), следует ожидать, что рост $(F_2^+)_{II}$ -полосы должен сопровождаться в несколько раз большим по площади уменьшением F-полосы. На самом деле площадь под F-полосой в процессе создания $(F_2^+)_{II}$ -центров остается неизменной (с погрешностью 5% равны площади под кривыми 1-3 в области F-полосы на рис. 1.20). Исходя из величины образованной $(F_2^+)_{II}$ -полосы, следовало бы ожидать уменьшения площади под F-полосой по крайней мере более 50% (см. рис. 1.20).

В области F-полосы поглощения в кристаллах NaCl находится вторая полоса $(F_2^+)_{II}$ -центров, возникающая при переходах $Is\sigma_g - 2p\pi_u$ [144]. Соотношение сил осцилляторов возбужденного $Is\sigma_g - 2p\pi_u$ и основного $Is\sigma_g - 2p\sigma_u$ переходов равно 0,45. Соотношение было определено с помощью модуляционной спектроскопии по изменению спектра поглощения после мощного импульса Nd:YAG лазера, длина волны излучения которого попадает в область основной полосы поглощения F-центров [144]. Другое соотношение сил осцилляторов, равное 1,66, рассчитано с учетом результатов по дихроизму спектров поглощения. Освещение кристалла поляризованным светом в F-полосе поглощения приводило к выстраиванию $(F_2^+)_{II}$ -центров [149, 150]. Предполагается, что сдвиг F-полосы поглощения после освещения F светом при 300 K связан с появлением в спектре поглощения переходов $Is\sigma_g - 2p\pi_u$ $(F_2^+)_{II}$ -центров [45]. Тем не менее даже с учетом высокоэнергетической полосы поглощения $(F_2^+)_{II}$ -центров общее уменьшение F-полосы поглощения согласно модели [327] после образования $(F_2^+)_{II}$ -центров должно оставаться значительным.

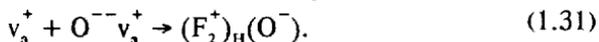
В предыдущем параграфе показано, что при низкотемпературном фотообесцвечивании F-центров в аддитивно окрашенных кристаллах NaCl-OH электроны с F-центров пересаживаются на центры O^- -вакансия и образуются анионные вакансии и $F_{II}(O^-)$ -центры. Центры $F_{II}(O^-)$ в NaCl имеют несколько полос поглощения, одна из которых смещена в низкоэнергетическую сторону от F-полосы, а другая - от полосы 5,45 эВ [45]. При нагревании большая часть анионных вакансий подходит к $F_{II}(O^-)$ -центрам и происходит обратное преобразование. При этом F-полоса восстанавливается не полностью и образуется небольшая полоса $(F_2^+)_{II}$ -центров. С каждым циклом (фотообесцвечивание при 80 K + нагрев до 250 K) образуется определенное

количество $(F_2^+)_H$ -центров. Освещение кристаллов при 250 К сразу приводит к образованию $(F_2^+)_H$ - и $F_H(O^{--})$ -центров. Последнее видно из сдвига и уширения F-полосы и сдвига полосы O^{--} -вакансия при 5,45 эВ (см. рис. 1.20).

Следовательно, в процессе фотообесцвечивания при 250 К, так же как и при 80 К, протекает реакция



Поскольку площади под F-полосой и низкоэнергетической $F_H(O^{--})$ равны, то электроны, вырванные из F-центров, не участвуют в других процессах. Можно полагать, что остающиеся анионные вакансии под-ходят к центрам O^{--} -вакансия и образуются $(F_2^+)_H$:



По-видимому, требуются дополнительные исследования в других щелочно-галогидных кристаллах для определения состава и структуры $(F_2^+)_H$ -центров, стабилизированных ионами кислорода.

1.4. СХЕМА ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ ЦЕНТРОВ O^{--} -ВАКАНСИЯ

1.4.1. Ранние представления

Как уже упоминалось выше, первоначально полагалось, что кислородные центры представляют собой двухзарядные ионы кислорода, находящиеся в анионных узлах [127], а зарядокомпенсирующие анионные вакансии удалены от ионов кислорода на значительное расстояние и не влияют на оптические спектры. Объяснение оптических переходов в центрах основывалось на некотором подобии спектров поглощения F- и кислородных центров. В спектрах этих центров имеется несколько полос поглощения. Для F-центров это F-, K-, L-полосы. Предполагалось, что полосы поглощения F-центров обусловлены переходами электронов с некоторого уровня, вызванного анионной вакансией, на уровни окружающих щелочных ионов. После перехода электрона на щелочной ион последний преобразуется в атом и это дает основания для оценки энергии переходов использовать известные уровни щелочных атомов. F- и K-полосы образуются, когда электрон переносится с уровня вакансии на основной уровень щелочного атома. Полоса L_1 возникает при переносе электрона на первый возбужденный уровень щелочного атома. Более высокие возбужденные состояния щелочного атома соответствуют L_2 -, L_3 -полосам. В соответствии с этой моделью возбужденных состояний F-центров энергии L-полос приблизительно должны быть равны сумме энергии F-полосы и энергии возбуждения щелочного атома, что и было установлено для галогидов калия и рубидия [207]. Основываясь на таком объяснении поглощения F-центров, Фишер и др. предположили, что оптические переходы в кислородном центре в KCl также вызваны переносом электрона с уровня, централизованного на ионе кислорода, на уровни окружающих

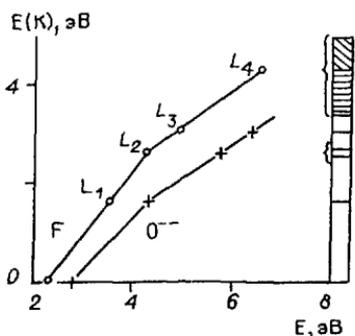


Рис. 1.21. Аналогия между F и O^{--} электронными переходами в KCl [127].

По оси ординат - возбужденные уровни атома калия, по оси абсцисс - энергии переходов F- и O^{--} -центров.

ионов калия. При этом F-полоса сопоставлялась с первой полосой поглощения кислородных центров, L-полоса - со второй [127] (рис. 1.21).

Впоследствии Гуммер доказал, что в кристаллах KCl все двухзарядные ионы кислорода связаны с анионными вакансиями в диполи O^{--} -вакансия

[163]. Вследствие этого возникает вопрос, каким образом близкорасположенная анионная вакансия влияет на оптические переходы? Гуммер предположил, что первая полоса поглощения центров O^{--} -вакансия вызвана переносом электрона с ионов кислорода на анионные вакансии. После поглощения фотона образуется F-центр в основном состоянии и соседний однозарядный ион кислорода. Поглощение фотона, соответствующего второй полосе поглощения, приводит к образованию F^- -центра в нижайшем возбужденном состоянии и соседнего иона O^- [163]. В пользу этой модели говорят следующие результаты. В кристаллах KCl и KBr после возбуждения во второй полосе поглощения наблюдались две полосы свечения: одна в видимом диапазоне, другая в ближнем инфракрасном. Полосы свечения в инфракрасном диапазоне немного смещены в длинноволновую сторону относительно полос свечения F-центров. Результаты, естественно, объясняются, если предположить, что после поглощения фотона образуется F-центр в возбужденном состоянии и соседний ион O^- . Обратные переходы происходят двумя путями. Прямой излучательный переход в основное состояние приводит к излучению фотона в видимой области спектра, а излучательный переход в основное состояние F-центра, возмущенного соседним ионом O^- , - к испусканию фотона в инфракрасной области [163]. В соответствии с предложенной моделью энергии второй, третьей и четвертой полос поглощения центров O^{--} -вакансия должна быть на одну и ту же величину больше энергий F-, L_1 -, L_2 -полос поглощения F-центров. Разность энергий переходов соответствующих полос F-центров и центров O^{--} -вакансия в кристаллах KCl, RbCl, RbBr равна примерно 2 эВ [211].

В кристаллы CaF_2 при выращивании добавлялись одинаковое количество YF_3 и разные количества CaO. В кристаллах с высоким содержанием CaO наблюдалась сильная ультрафиолетовая полоса с максимумом больше 6 эВ [92] (максимум полосы наблюдался при 6,7 эВ [5]). Когда концентрации YF_3 и CaO примерно уравнивались, эта полоса поглощения исчезала. Предполагалось, что избыточный заряд ионов Y_3^+ компенсировался расположенными по соседству ионами кислорода O^{--} [92]. Все это свидетельствует, что по крайней мере первая полоса поглощения центров O^{--} -вакансия при 6,7 эВ в CaF_2 обусловлена переходами на анионную вакансию.

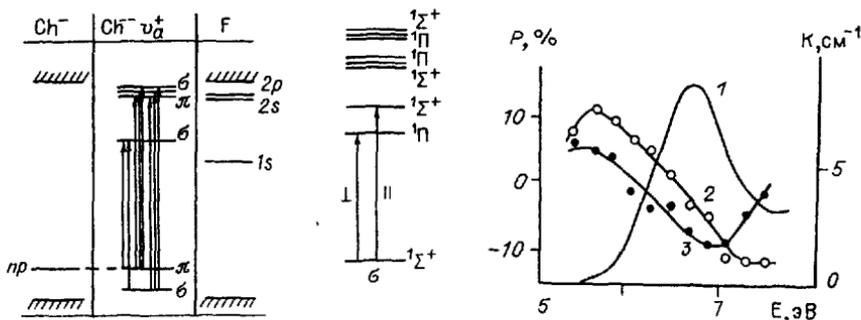
Имеется еще одна модель электронных переходов в кислородных центрах как чисто "внутрионных". Впервые эта модель, по-видимому, была высказана применительно к кислородным центрам в CdF_2 [190], затем обсуждалась для центров O^{--} -вакансия в LiF [262] и в последнее время привлекается для объяснения спектров селена в KBr [107]. Ионы O^{--} (а также S^{--} , Se^{--} , Te^{--}) имеют заполненную оболочку, подобно атомам благородных газов. Основное состояние ионов O^{--} — $2p^6$ (S_0), первые возбужденные состояния — $2p\ 3s$ (P_1 , P_1). Ультрафиолетовая полоса поглощения и возбуждения, появляющаяся после отжига кристаллов CdF_2 в атмосфере кислорода, соответствует, по мнению аторов, переходам $S_0 - P_1$ в ионах кислорода O^{--} . Свечение с максимумом при 2,8 эВ обусловлено переходами $P_1 - S_0$ [190]. В кристаллах $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ затухание свечения кислородных центров состоит из двух компонент. Медленная компонента приписывалась запрещенным по спину переходам $P_1 - S_0$, а быстрая компонента затухания — разрешенным переходам $P_1 - S_0$ в ионах O^{--} [262]. В кристаллах KBr-Se предполагается, что первая полоса поглощения обусловлена переходами $p \rightarrow p\ s$ в ионах Se^{--} [106, 107].

Обсудим возможность существования изолированных ионов O^{--} в щелочно-галогидных кристаллах. Как известно, ион кислорода O^- обладает отрицательным сродством к электрону. Для того чтобы поместить два электрона на атом кислорода, требуется затратить энергию 6,8 эВ [58]. Даже учитывая энергию поляризации решетки и релаксацию окружающих ионов, выигрыш энергии при захвате электрона ионом O^- в щелочно-галогидных кристаллах будет близок к нулю. В определенной степени это подтверждается отсутствием энергии активации для реакции $F + \text{O}^- + h\nu (F) \rightarrow \text{O}^{--} v_a^+$ в кристаллах KCl при освещении в F-полосе [313] (подробнее см. раздел 1.3.1). Это означает, что глубина ловушки для захвата электрона ионом O^- в KCl является малой величиной. По-видимому, подобная ситуация складывается и в других щелочно-галогидных кристаллах, и существование в них изолированных ионов O^- при комнатных температурах весьма маловероятно.

Из вышеизложенного следуют два основных вывода. Во-первых, в непосредственной близости от двухзарядных ионов кислорода (и других халькогенов) в кристалле должны находиться анионные вакансии. Во-вторых, анионные вакансии играют важную роль в формировании оптических спектров.

1.4.2 Молекулярная модель центров

Можно усмотреть определенную аналогию между центром халькоген-вакансия и молекулой фтористого водорода. Ион халькогена (Ch^-) и фтор имеют p -внешнюю оболочку, F-центр и атом водорода — один $1s$ -электрон. В основном состоянии электрон в F-центре находится на $1s$ -уровне, в первом и во втором возбужденных состояниях — на уровнях $2p$ и $3p$. Расположим F-центр и ион Ch^- в соседних узлах решетки. Что произойдет с электроном F-центра? Эксперименты показывают, что электрон перейдет на основное состояние центра халькоген-вакансия, т.е. конфигурация халькоген-вакан-



Р и с. 1.22. Энергетическая схема электронных уровней Ch^- , $\text{Ch}^{--}\text{v}_a^+$, F-центров в кристаллах. σ – термы первой и второй полос поглощения центров $\text{Ch}^{--}\text{v}_a^+$ [263].

Р и с. 1.23. Спектры поглощения (1) и поляризации свечения в направлениях $\langle 001 \rangle$ (2), $\langle 011 \rangle$ (3) центров O^{--} -вакансия в кристаллах CaF_2 [263].

сия более устойчива, чем $F_H(\text{Ch}^-)$. Пусть ось Z направлена вдоль халькоген-вакансия. Тогда можно полагать, что электроны, находящиеся на орбиталях p_x , p_y , не участвуют в образовании химической связи из-за малого перекрывания между $1s$ (F-центра) и p_x , p_y (халькогена) орбиталями. Поскольку p_z -орбиталь халькогена расположена существенно ниже $1s$ -орбитали F-центра, то нижняя σ -орбиталь состоит в основном из p_z -орбитали с небольшой добавкой $1s$ -орбитали. Электрон F-центра переходит на нижнюю σ -орбиталь и это является основной причиной химической связи между ионом Ch^- и F-центром. Поскольку ионы Ch^- в свободном состоянии не устойчивы, то переход электрона в существенной степени вызван кристаллическим окружением. Молекула имеет четыре электрона на несвязывающей π -орбитали и два электрона на связывающей σ -орбитали. Основное состояние — Σ^- (рис. 1.22).

Первая полоса поглощения центров халькоген-вакансия обусловлена переходом электронов с p -орбиталей халькогена на $1s$ -орбиталь F-центра. В нашей схеме нижайшими возбужденными термами будут $(\sigma, \pi, \sigma) \Sigma^-$, Π и $(\sigma, \pi, \sigma) \Sigma^+$. Разрешены оба перехода $\Sigma^+ \rightarrow \Pi$ и $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^+$. Оба перехода ориентированы. $\Sigma^+ \rightarrow \Pi$ - перпендикулярно молекулярной оси, а $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ - параллельно. Можно полагать, что свечение возникает при переходе с низшего по энергии уровня. Следовательно, первая полоса поглощения должна быть расщеплена на две компоненты и знак поляризации свечения должен меняться в пределах полосы поглощения. Смена знака поляризации свечения в пределах первой полосы поглощения обнаружена для центров кислород-вакансия в кристаллах LiF и CaF_2 (рис. 1.23).

Энергия $2s$ -уровня F-центров в щелочно-галогидных кристаллах близка к энергии $2p$ -уровня. Поэтому можно полагать, что вторая полоса поглощения центров кислород-вакансия обусловлена переходом электрона на $2s$ - и $2p$ -уровни F-центра. Уровень $2s$ преобразуется в σ -молекулярную орбиталь, а уровни $2p$ – в σ -, π -орбитали. Примесь орбиталей кислорода много меньше, чем для первого возбужденного состояния. Разрешенные переходы показаны на рис. 1.22 стрелками.

Структура второй полосы поглощения гораздо более сложна, чем первой.

Природа третьей полосы поглощения не так ясна, как для первых двух полос. Это поглощение, по-видимому, связано с более высоковольтными состояниями F -центра — L -состояниями. Взаимодействие L -состояний F -центра с p -орбиталями халькогена очень мало. Поэтому энергии второй и третьей полос поглощения могут быть близки к энергиям F -, L -полос плюс разность энергий между основным состоянием центров халькоген-вакансия и F -центров. Такое сравнение, проведенное для центров кислород-вакансия в щелочных хлоридах и бромидах, показывает, что вторая и третья полосы поглощения обусловлены переходом электронов на F - и L -уровни F -центров [211].

Все предыдущие рассуждения относятся к нулевой величине спин-орбитального взаимодействия в ионе Ch^- . На самом деле это не так. После перехода электрона на возбужденные уровни, образованные в основном уровнями анионной вакансии, ион Ch^- может остаться в двух состояниях, различающихся направлением суммарного спина и энергией. Вследствие этого все оптические переходы должны расщепиться на две компоненты. Спин-орбитальное расщепление ионов O^- , S^- , Se^- , Te^- составляет 0,06, 0,1, 0,25, 0,6 эВ [182]. Поскольку спин-орбитальное расщепление ионов кислорода очень мало, то вышеприведенная аналогия с молекулой NF в наибольшей степени подходит к центрам кислород-вакансия. В центрах Se^- , Te^- -вакансия спин-орбитальное расщепление превышает расщепление от вакансии и в спектрах поглощения каждая полоса расщепляется на две вследствие спин-орбитального взаимодействия [182]. Каждая из двух полосок в свою очередь должна содержать две компоненты вследствие взаимодействия с анионной вакансией.

1.4.3. Структура возбужденных состояний

О структуре нерелаксированного возбужденного состояния можно судить по спектрам поглощения кристаллов, что и было сделано в предыдущих разделах. Сейчас нас будет интересовать структура релаксированного возбужденного состояния, которую можно установить по спектрам свечения. Измерение спектров свечения с временным разрешением позволяет определить энергии излучательных переходов с разными длительностями затухания и тем самым установить структуру возбужденного состояния центров. Времена затухания свечения центров позволяют оценить силы осцилляторов излучательных переходов и сделать определенные выводы о природе возбужденных уровней [2]. Затухание свечения центров O^- -вакансия изучено в кристаллах LiF [262], NaF , $NaCl$ [47].

Спектр свечения центров O^- -вакансия при стационарном возбуждении состоит из одной полосы с максимумом 1,95 эВ в NaF , 2,6 эВ в $NaCl$ и 2,95 эВ в LiF . Наблюдаемые полосы возбуждения по положению совпадают с полосами поглощения центров O^- -вакансия.

NaF . В затухании свечения, измеренном при возбуждении в первой полосе поглощения, наблюдаются две компоненты, которые ус-

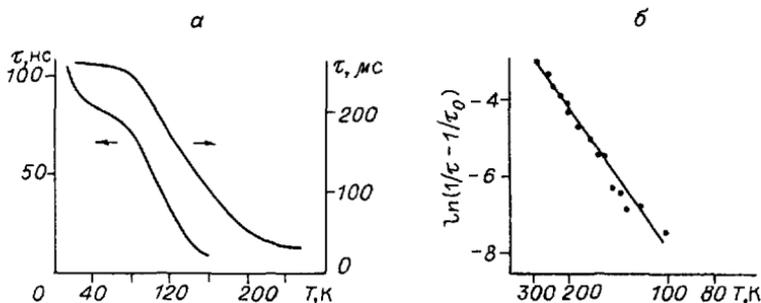


Рис. 1.24. Температурные зависимости длительности а - быстрой и медленной компонент затухания свечения центров O^{2-} -вакансия NaF ; б - медленной компоненты в соответствующих координатах для определения энергии активации.

ловно обозначены как быстрая и медленная [47]. Медленная компонента затухания увеличивается от 25 мкс при комнатной температуре до 200 мкс при 80 К. Быстрая компонента неразличима на кривой затухания при температурах выше 160 К. При понижении температуры ее интенсивность и время затухания увеличиваются (рис. 1.24). Быстрая и медленная компоненты затухания имеют существенно разные спектры (рис. 1.25). Положение полосы свечения с медленным затуханием мало меняется при повышении температуры до комнатной.

Наличие двух полос свечения говорит о существовании двух излучающих уровней. Можно полагать, что полоса с быстрым затуханием обусловлена разрешенными переходами, а полоса с медленным затуханием - запрещенными. В соответствии с молекулярной моделью основное состояние центра - Σ^+ , первые возбужденные состояния - Σ^+ , Π . Исходя из экспериментальных результатов, можно полагать, что быстрая компонента затухания связана с разрешенными $\Pi - \Sigma^+$ переходами, а медленная - с $\Pi - \Sigma^+$. При поглощении фотона происходит переход электрона с Σ^+ на Π -уровень. При достаточно низких температурах мы видим излучение с Π на основной уровень. При температурах выше 70 К происходит переход электрона на расположенный ниже Π -уровень, что приводит к уменьшению длительности быстрой компоненты излучения (см. рис. 1.24). Длительность медленной компоненты излучения постоянна при повышении температуры до 80 К, затем начинает уменьшаться. Полагая, что электрон термически уходит с Π -уровня, можно рассчитать необходимую энергию по формуле

$$1/t = 1/t_0 + A \cdot \exp(-E/kT). \quad (1.32)$$

Экспериментальные результаты хорошо ложатся на прямую линию в соответствующих координатах (см. рис. 1.24). Наклон прямой дает энергию термического возбуждения электрона с Π -уровня, равную 0,06 эВ. Если бы электрон, ушедший с Π -уровня, безызлучательно переходил на основное состояние, то при повышении температуры уменьшалась бы длительность свечения при постоянной интенсивности импульса в начальный момент времени. Из эксперимента следует, что с повышением температуры начальная интенсивность медленной компоненты растет пропорционально уменьшению вре-

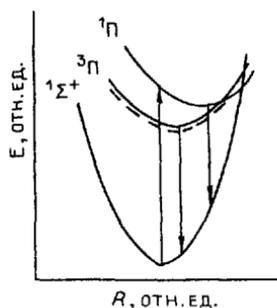
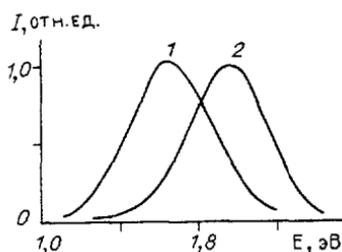


Рис. 1.25. Спектры свечения центров O^{--} -вакансия в кристаллах NaF, измеренные спустя 40 нс (1) и 10 мкс (2) после импульса возбуждения при температуре 17 К.

Рис. 1.26. Конфигурационные кривые основного и низших возбужденных состояний центров O^{--} -вакансия в кристаллах NaF.

мени затухания. Следовательно, существует еще один излучательный уровень, близкий по энергии к P_0 , излучательное время жизни которого существенно меньше, чем для P_0 -уровня. Можно полагать, что это — P_1 -уровень, а низший по энергии уровень — P_0 . Взаимодействие между этими уровнями и вызывает уменьшение длительности медленной компоненты затухания с ростом температуры.

Наконец, следует ответить на вопрос, почему излучение с расположенного выше по энергии P_1 -уровня приводит к меньшей энергии фотона, чем излучение с P_0 -уровня? Очевидно, после возбуждения на P_1 -уровень следует релаксация, значительно большая, чем для P_0 -уровня (рис. 1.26).

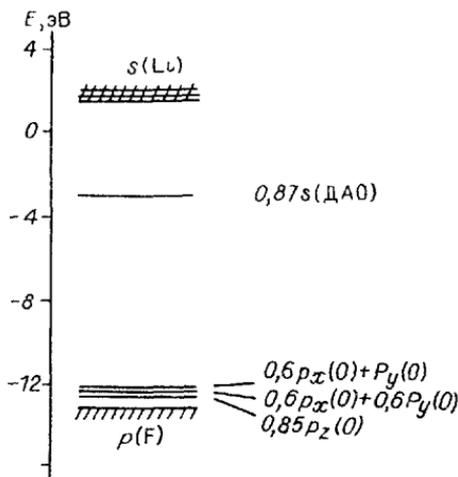
NaCl. В кристаллах NaCl при температурах ниже 50 К на кривой затухания наблюдаются две компоненты. Одна компонента повторяет форму возбуждающего импульса и имеет длительность менее 5 нс. Другая имеет время затухания около 50 нс при 15 К. Спектры свечения обеих компонент различны. Короткая компонента имеет полосу с максимумом при 2,62 эВ, вторая — 2,47 эВ. Можно усмотреть определенную аналогию между затуханием свечения в NaCl и NaF: две компоненты затухания с разными спектрами. По-видимому, барьер для температурного тушения из возбужденных состояний в основное для центров O^{--} -вакансия в NaCl имеет малую величину, что и обуславливает укорачивание времени затухания.

LiF. В кристаллах LiF также наблюдались быстрая и медленная компоненты затухания. Обе компоненты растут с понижением температуры [262]. Хотя спектры свечения с временным разрешением не измерены, можно полагать, что общая картина излучающих переходов такая же, как в NaF.

1.4.4. Полуэмпирические расчеты электронной структуры

Электронная структура центров O^{--} -вакансия была рассчитана методом частичного пренебрежения дифференциальным перекры-

Р и с. 1.27. Расчетный спектр одно-электронных состояний центров O^{--} -вакансия в кристаллах LiF [38].



ванием (ЧПДП) [287]. Для расчета выбран молекулярный кластер $[Li_4^+F_{22}O^{--}v_s^+]$. Учитывая, что анионная вакансия является сильным акцептором электрона, для правильного воспроизведения электронной плотности в системе использовалась добавленная атомная орбиталь, центрированная на анионной вакансии. Параметры орбитали подбирались таким образом, чтоб правильно

передать распределение электронной плотности F-центра на ионах трех сфер ближайшего окружения вакансии [38]. Фактически это означает, что при рассмотрении электронных уровней анионной вакансии авторы ограничились 1s-уровнем и не учитывали влияние 2s-, 2p-, ..., уровней. Наличие в кристаллической решетке центров O^{--} -вакансия приводит к появлению локальных уровней двух типов. Локальные уровни, расположенные немного выше валентной зоны, принадлежат в основном p-орбиталям кислорода, уровни, расположенные выше середины запрещенной зоны, — на 87 % добавленной атомной орбитали (т.е. анионной вакансии) [38]. Кроме того, в валентной зоне и зоне проводимости возникают квазилокальные состояния, обусловленные возмущенными анионами и катионами ближайшего окружения (рис. 1.27). Нижайшими по энергии являются переходы с орбиталей кислорода на добавленную атомную орбиталь с энергиями 7,07 и 7,4 эВ [38]. Переход 7,07 эВ происходит из двукратно вырожденного состояния, обусловленного p-орбиталями кислорода. Различие в энергии связано с различным взаимодействием 1s-функции добавленной атомной орбитали с разными p-орбиталями кислорода. Расчетная энергия перехода близка к экспериментальной величине энергии первой полосы поглощения центров O^{--} -вакансия в LiF при 6,5 эВ [38].

Поскольку в расчетах не учитывались 2s-, 2p-орбитали анионной вакансии, то переход с уровней кислорода на эти состояния не мог быть рассчитан. Можно полагать, что 2s-, 2p-уровни вакансии в LiF должны лежать в запрещенной зоне недалеко от зоны проводимости так же, как 2p-уровень F-центров в щелочно-галогидных кристаллах. Поэтому можно считать энергии переходов на 2s-, 2p-уровни примерно равными энергиям переходов на квазилокальные состояния в зоне проводимости. Расчетное значение энергии переходов лежит в интервале 9,6 – 11,4 эВ [38] и согласуется с экспериментальной энергией второй полосы поглощения центров O^{--} -вакансия при 10,5 эВ [265]. Согласно расчетам возможны также переходы с квазилокальных состояний в валентной зоне на 1s-уровень анионной вакансии с энергиями

7,5–8,5 эВ [38]. В спектре поглощения и возбуждения кристаллов $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ в этой области спектра есть полосы, однако их связь с центрами O^{--} -вакансия не доказана.

Для расчетов электронной структуры кристалла CaF_2 с центрами O^{--} -вакансия использовался метод рассеянных волн X_α [33]. Идеальный кристалл моделировался кластером, состоящим из иона кальция и восьми ближайших ионов фтора (CaF_8). Затем рассчитывался кластер с анионной вакансией (CaF_7) и, наконец, кластер с O^{--} -вакансией. Электронная структура кластера (CaF_8) удовлетворительно описывает структуру идеального кристалла, валентная зона состоит из 2p-уровней фтора, зона проводимости — из 3d-уровней кальция. Расчет кластера с анионной вакансией показывает, что 2p-полоса фтора почти не изменяется, тогда как энергия нижних 3d-уровней кальция значительно понижается, вследствие чего ширина запрещенной зоны уменьшается до 7 эВ. Замещение иона фтора кислородом O^{--} приводит к уширению валентной зоны за счет уровней кислорода. Низжайший по энергии переход в кластере (CaOF_8) равен 4,5 эВ, следующий переход — 6–7 эВ [33]. Экспериментальные значения максимумов первых двух полос O^{--} -вакансия в CaF_2 — 6,7 и 8,4 эВ [5]. Расхождение связано с небольшими размерами кластера и игнорированием влияния окружения [33].

1.4.5. Два типа центров

Центры O^{--} -вакансия можно разбить на две группы. В первой группе (KCl , KBr) не наблюдалось свечение после возбуждения в низкоэнергетической полосе поглощения. После возбуждения во второй полосе поглощения происходили излучательные переходы в первое возбужденное и основное состояния [163]. В другой группе (LiF , NaF , NaCl , CaF_2 , BaF_2 , BaFCl) после возбуждения в первой и второй полосах поглощения наблюдалось одинаковое свечение [46, 47, 262, 268]. Иначе говоря для центров первой группы из второго возбужденного состояния совершаются излучательные переходы в первое возбужденное и основное состояния. Для центров второй группы совершаются излучательные переходы из первого возбужденного на основное состояние и не происходит излучательных переходов между вторым и первым возбужденными состояниями. Центры S^{--} , Se^{--} , Te^{--} -вакансия в щелочно-галогенидных кристаллах можно отнести ко второй группе.

Для объяснения различий между группами можно воспользоваться конфигурационной моделью, полагая, что энергии уровней центров квадратично зависят от смещения по некоторой обобщенной конфигурационной координате. Различие между группами вызвано тем, что в первой группе минимум первого возбужденного состояния сильно смещен относительно минимума основного состояния. Вследствие этого после перехода на возбужденный уровень в центрах первой группы следует безызлучательный переход на основное состояние. Для центров второй группы смещение параболы возбужденного состояния меньше и излучение фотона становится возможным. Теперь следует понять, почему в одних кристаллах парабола возбужденного состояния сильно смещена по конфигурационной координате относительно

основного состояния (так, что люминесценция невозможна), а в других смещение невелико. Объяснить это можно следующим образом. Предположим, что взаимодействие между вакансией и ионом халькогена невелико, так что основное состояние практически полностью состоит из уровней халькогена, а возбужденные состояния – из уровней вакансии. Тогда после перехода электрона во второе возбужденное состояние мы будем наблюдать люминесценцию F-центров, возбужденных соседним ионом кислорода O^- . Можно также предположить, что после перехода электрона на первое возбужденное состояние последует сильная релаксация окружающих F-центр катионов, так как основное состояние центра O^- -вакансия соответствует "пустой" анионной вакансии и окружающие катионы приближены к вакансии. После перехода электрона на вакансию происходит "расталкивание" катионов электронным облаком F-центра. Поэтому для слабо взаимодействующих кислорода и вакансии релаксация после поглощения будет значительной и может привести к тому, что точка пересечения конфигурационных кривых возбужденного и основного состояний будет находиться ниже, чем точка перехода электрона в возбужденное состояние. Обратный переход в этом случае будет безызлучательным. Таким образом, можно объяснить свойства центров O^- -вакансия в кристаллах KCl, KBr.

С увеличением перекрытия между уровнями иона кислорода и анионной вакансии будет увеличиваться ковалентность связи и будет расти электронная плотность на вакансии в основном состоянии центра. И следовательно, уменьшится релаксация окружающих вакансию катионов после перехода электрона в возбужденное состояние. И наконец, начиная с некоторой величины перекрытия между ионом халькогена и вакансией, люминесценция из первого возбужденного состояния станет возможна. Такая модель может объяснить свойства центров второй группы.

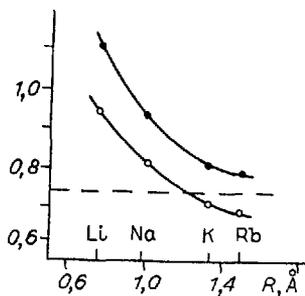
На самом деле величина вклада орбиталей кислорода в молекулярную орбиталь возбужденного состояния зависит не только от перекрытия исходных орбиталей кислорода и F-центра. Вклад орбиталей кислорода увеличивается при увеличении перекрытия орбиталей и уменьшается с увеличением энергетического зазора между исходными уровнями иона кислорода O^- и F-центра. Поскольку перекрытие при больших расстояниях экспоненциально увеличивается с уменьшением расстояния, а разность энергий между O^- и F-уровнями примерно обратно пропорциональна межионному расстоянию решетки, то можно при качественной интерпретации не учитывать изменения энергетического зазора между O^- и F.

Для количественной характеристики относительной величины перекрытия можно использовать величину

$$K = (R(v_2^+) + R(Ch^{--})) / (\sqrt{2}/d), \quad (1.33)$$

где $R(v_2^+)$, $R(Ch^{--})$ – радиусы анионной вакансии и иона халькогена, $\sqrt{2}/d$ – расстояние между центрами вакансии и халькогена. Для оценок можно воспользоваться ионными радиусами ионов халькогена,

р и с. 1.28. Относительное перекрытие между ионами O^{2-} (нижняя кривая) или S^{2-} (верхняя кривая) и анионной вакансией в зависимости от радиуса катионов решетки. Штриховая линия — оценочная линия раздела типов центров I и II.



радиус анионной вакансии можно приравнять радиусу аниона решетки. Формально получим, что при $K > 1$ перекрытие есть, а при $K < 1$ перекрытия между халькогеном и вакансией нет. Фактически взаимодействие может начинаться и при $K < 1$. Величина K сама по себе ни о чем не говорит, важно соотношение величин K для разных кристаллов. Определенная таким способом относительная величина перекрытия не меняется при замене одного иона галогена другим. Поэтому можно для всех щелочно-галогидных кристаллов построить зависимость K от радиуса щелочного металла (рис. 1.28). Из экспериментальных результатов следует, что центры O^- -вакансия в галоидах калия (KCl, KBr [163]) относятся к первому типу, а центры в галоидах натрия (NaCl [46], NaF [47]) — ко второму. Поэтому линия раздела между областями существования разных типов центров должна проходить между величинами K , равными 0,7 и 0,8 (см. рис. 1.28). В соответствии с оценками центры S^- , Se^- , Te^- -вакансия во всех щелочно-галогидных кристаллах должны принадлежать ко второму типу центров, так как величины K для них выше 0,8 (возможное исключение — центры S^- -вакансия в галоидах рубидия) (см. рис. 1.28). Существование центров O^- -вакансия первого типа ожидается также в галоидах рубидия, экспериментальные данные отсутствуют.

В связи с этими оценками интересно обсудить вопрос о возможности образования центров $F_H(Ch^-)$ в щелочно-галогидных кристаллах. Как известно, после освещения ультрафиолетовым светом при гелиевых температурах кристаллов KBr, KI, содержащих центры O^- , S^- , Se^- , Te^- -вакансия, образуются возмущенные F-центры, полоса поглощения которых уширена, а максимум на 0,03–0,08 эВ сдвинут в низкоэнергетическую сторону относительно полосы поглощения невозмущенных F-центров [181] (подробнее см. раздел. 1.3.1). Одно из объяснений заключается в том, что после поглощения фотона электрон закрепляется на соседней анионной вакансии и образуется F-центр, возмущенный ионом халькогена Ch^- [181]. Для осуществления такого процесса необходимо, чтоб минимум конфигурационной кривой возбужденного состояния находился ниже точки пересечения кривых возбужденного и основного состояний. По нашей классификации такие центры можно отнести к первому типу, т. е. к центрам Ch^- -вакансия, в которых нет излучения с первого возбужденного состояния. И если для центров O^- -вакансия в галоидах калия такая конфигурация в принципе возможна, то для центров S^- , Se^- , Te^- вакансия наблюдалось свечение из первого возбужденного состояния [182] и образование устойчивой конфигурации $F_H(Ch^-)$ для них невозможно. По всей вероятности, электрон после возбуждения выходит

в зону проводимости и захватывается другим центром Ch^{--} - вакансия с образованием $\text{F}_n(\text{Ch}^{--})$ -центра (подробнее см. раздел 1.3.3).

Глава 2

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Среди множества примесей, которые можно ввести в щелочно-галоидные кристаллы, видное место занимают примесные центры, содержащие кислород. К ним относятся молекулярные ионы (O_2^- , CO_2^- , NO_3^- , OH^- и др.), двухузельные центры металл-кислород, занимающие соседние катионные и анионные узлы и др.

При введении примесей спектр поглощения кристалла изменяется. Во-первых, за счет электронных переходов в самом примесном ионе. Во-вторых, внедрение примесных анионов, как правило, приводит к появлению локальных уровней выше валентной зоны за счет меньшего сродства к электрону, чем у аниона решетки. Это сопровождается появлением около экситонного края поглощения новых полос, вызванных переносом электронов с примесных анионов на катионы решетки. В некоторых случаях удастся описать такие переходы простой моделью переходов с переносом заряда [35, 199]. В-третьих, возможен перенос электронов с локальных уровней примесных анионов на локальные уровни примесных катионов. В определенной степени эти переходы имеют ту же природу, что и переходы в центрах халькоген-вакансия.

Молекулярные анионы обладают собственными внутренними колебательными модами, которые могут проявляться в инфракрасном поглощении или комбинационном рассеянии [140]. При введении таких анионов в кристаллы их колебательные частоты смещаются. Величина смещения зависит от положения иона в решетке кристалла и от взаимодействия между примесными ионами. Вследствие понижения симметрии окружения из-за наличия какого-нибудь дефекта может происходить расщепление вырожденных колебательных мод. Колебательные спектры примесных анионов, и в частности кислородсодержащих, изучены в большей степени, чем электронные, по причине близости спектров анионов в разных веществах.

При введении примесных анионов в решетку кристалла за счет их взаимодействия с окружением возникают внешние локальные колебания. Частота внешних колебаний зависит от соотношения масс примесного и замещаемого ионов и силовых постоянных между примесным ионом и ионами решетки [140].

В данной главе основное внимание будет уделено электронным и колебательным спектрам ионов гидроксила и центров металл-кислород, а также процессам с их участием в кристаллах щелочных галоидов и щелочно-земельных фторидов.

2.1. ИОНЫ ГИДРОКСИЛА

2.1.1. Ультрафиолетовая полоса поглощения

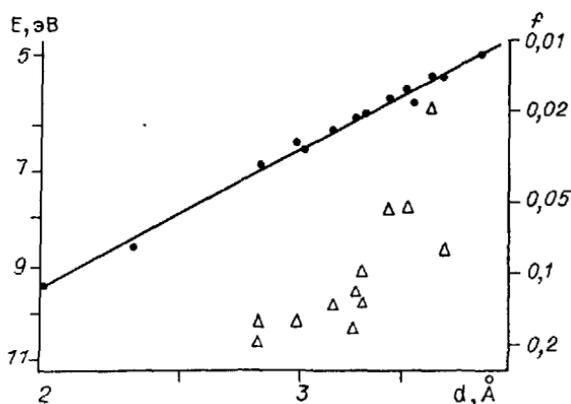
В кристаллах, содержащих ионы гидроксидов, наблюдается ультрафиолетовая полоса поглощения, величина которой пропорциональна концентрации ионов OH^- [118]. Основываясь на положении максимума полосы в кристаллах KCl , NaCl , KBr , Этцель и Паттерсон установили зависимость положения полосы от постоянной решетки кристалла в виде $-\lambda^{\text{max}} = 691 \cdot d^{0,9}$ [118]. Впоследствии ультрафиолетовая полоса поглощения ионов гидроксидов изучена во многих щелочно-галогенидных кристаллах (табл. 2.1). Полученные значения достаточно хорошо описываются зависимостью, установленной в [199] (рис. 2.1). Ультрафиолетовое поглощение ионов OH^- представляет собой широкую бесструктурную асимметричную полосу, незначительно сужающуюся при понижении температуры [199, 206]. Максимум полосы немонотонно смещается при понижении температуры. В кристаллах CsBr ультрафиолетовая полоса при гелиевых температурах обладает слабо выраженной структурой [199]. Сила осциллятора полосы OH^- меняется от 0,02 до 0,20 в разных кристаллах (см. табл. 2.1). Небольшая величина силы осциллятора говорит о том, что основное поглощение ионов гидроксидов, по-видимому, расположено в более высокоэнергетической области и попадает в экситонное поглощение кристалла. В кристаллах KJ и более явно в CsJ заметен рост примесного поглощения с высокоэнергетической стороны OH^- -полосы поглощения [199].

Близость полосы поглощения ионов OH^- к экситонному поглощению кристалла навела на мысль, что полоса связана с переносом электронов с ионов OH^- на окружающие катионы подобно тому, как экс-

Таблица 2.1 Положение и сила осциллятора ультрафиолетовой полосы поглощения ионов гидроксидов в щелочно-галогенидных кристаллах

Кристалл	Максимум полосы поглощения, эВ	Полуширина полосы, эВ	Сила осциллятора	Т, К	Источник
LiF	9,5	1		295	*
NaF	8,15	0,85		295	266
NaCl	6,7	0,79	0,15	80	206
	6,75	0,83		20	204
NaBr	6,25	0,54	0,15	80	206
KCl	6,08	0,75	0,12	80	206
KBr	5,77	0,75	0,10	80	206
KI	5,41	0,55	0,055	80	206
	5,30	0,33		4,2	199
RbBr	5,79	0,5		4,2	199
	5,78	0,66	0,12	80	206
RbCl	5,46	0,36	0,055	4,2	199
RbI	5,16	0,31	0,02	4,2	199
CsF	6,36			77	199
CsCl	5,64	0,61		4,2	199
CsBr	5,16	0,34	0,08	4,2	199
CsI	4,91	0,20		4,2	199

Примечание. * - настоящая публикация.



Р и с. 2.1. Положение максимума ультрафиолетовой полосы поглощения ионов гидроксила (кружки) и силы осциллятора полосы (треугольники) от межионного расстояния решетки [199].

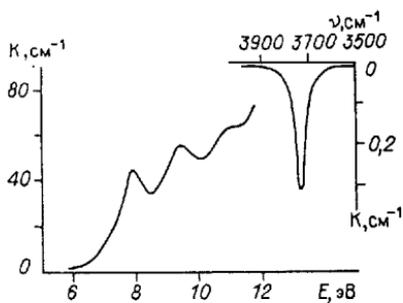
тонная полоса связана с переносом электронов с ионов галоида на ионы щелочного металла. Для количественной оценки энергии переходов была ис-

пользована модель с переносом заряда [199, 214]:

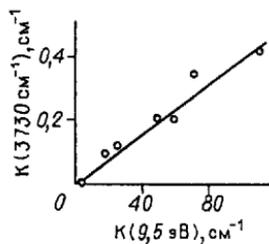
$$h\nu = E_A - E_I + E_M, \quad (2.1)$$

где E_A – средство ОН к электрону, E_I – потенциал ионизации атома щелочного металла, E_M – энергия Маделунга, которую можно представить как энергию, необходимую для переноса электрона из анионного узла в катионный. Эта формула имеет простой смысл. Для переноса электрона с гидроксила на соседний катион нужно затратить энергию на отрыв электрона от OH^- , затем преодолеть энергию Маделунга и вычесть отсюда энергию, с которой электрон захватывается ионом щелочного металла. Последняя представляет собой потенциал ионизации щелочного атома с обратным знаком. Формула была успешно использована для оценки положения экситонной полосы поглощения [185] и полосы поглощения чужеродных галогенов в щелочно-галоидных кристаллах [233]. Эта формула достаточно хорошо описывает положение ультрафиолетовой полосы поглощения ионов OH^- в щелочно-галоидных кристаллах, если для величины средства OH^- к электрону взять значение 2,6 эВ [199]. Это значение несколько больше реальной величины средства, равной 1,9 эВ [58]. Используемая величина средства может считаться "эффективной", включающей все пренебрегаемые поляризационные эффекты [199].

В основном состоянии шесть внешних электронов иона находятся на 2p-орбиталях кислорода. Одна 2p-орбиталь, направленная на протон, является связывающей за счет перекрытия с 1s-уровнем атома водорода, две, перпендикулярные к ней, – несвязывающие. Четыре электрона, находящиеся на несвязывающих орбиталях кислорода, участвуют в оптических переходах. При возбуждении электрон переходит на экситонные состояния, образованные соответствующей комбинацией незанятых состояний окружающих катионов решетки. Наблюдаемая полоса поглощения соответствует возбуждению электронов на нижайшие экситонные состояния [199]. Можно заметить тенденцию к увеличению силы осциллятора перехода при уменьшении межионного расстояния (см. табл. 2.1). В рамках модели с переносом заряда это можно объяснить увеличением перекрытия между 2p-



Р и с. 2.2. Спектры поглощения кристаллов LiF с примесью 1 мас. % LiOH в инфракрасной области и в области вакуумного ультрафиолета.



Р и с. 2.3. Зависимость величины инфракрасной полосы поглощения ионов гидроксидов в LiF от величины полосы 9,5 эВ.

орбиталями кислорода и s-орбиталями окружающих катионов с уменьшением постоянной решетки. Увеличение перекрытия электронных облаков приводит к увеличению матричного элемента перехода и соответственно к увеличению силы осциллятора перехода.

Долгое время оставалось неясным положение ультрафиолетовой полосы поглощения ионов гидроксидов в кристаллах фтористого лития. Отчасти это связано с попаданием полосы поглощения в труднодоступную область вакуумного ультрафиолета, а также с высоким уровнем примеси двухвалентных металлов (Mg, Ca) в кристаллах, которые, как будет показано далее, приводят к уменьшению ультрафиолетовой полосы. По нашим данным, в кристаллах LiF-LiOH наблюдались две полосы поглощения с максимумами 7,9 и 9,5 эВ (рис. 2.2). Полоса с максимумом 7,9 эВ появлялась при высоких уровнях примеси. Величина полосы с максимумом 9,5 эВ была прямо пропорциональна величине инфракрасной полосы поглощения ионов OH^- (около 3730 см^{-1}) (рис. 2.3). В соответствии с экспериментальной зависимостью положения ультрафиолетовой полосы OH^- от межионного расстояния максимум полосы в LiF должен находиться около 9,3 эВ (см. рис. 2.1). Есть основания полагать, что полоса при 9,5 эВ в кристаллах фтористого лития связана с поглощением ионов гидроксидов.

Ион гидроксидов является электрическим диполем, так как протон удален на $\approx 1 \text{ \AA}$ от ядра кислорода и электроны сосредоточены в основном на ядре кислорода. Все дипольные центры поглощают электромагнитное излучение, поляризованное перпендикулярно и параллельно оси диполя в разной степени. Благодаря этому оказалось возможным измерение электрооптического эффекта в ультрафиолетовой полосе поглощения ионов гидроксидов в щелочно-галогенидных кристаллах. Поглощение, перпендикулярное оси диполя OH^- , оказалось больше, чем вдоль оси. Для измерений вырезали пластинки, перпендикулярные одному из трех основных кристаллографических направлений, и измеряли увеличение поглощения света при наложении электрического поля [199]. Измерения электрооптического эффекта

позволили определить направление оси диполей OH^- в разных кристаллах и рассчитать величину диполя [199].

2.1.2. Инфракрасная полоса поглощения

Основное состояние свободного иона гидроксила $\text{OH}^- - {}^1\Sigma^+$ - симметрия основного состояния $C_{\infty h}$. Колебательные спектры могут наблюдаться как в инфракрасном поглощении, так и в комбинационном рассеянии. Колебательная частота свободного иона равна 3596 см^{-1} [17, 140].

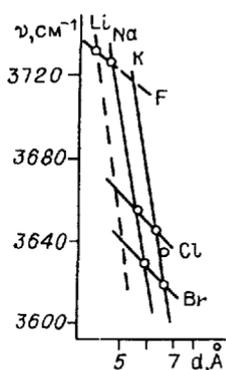
В щелочно-галогидных кристаллах колебательная частота иона OH^- смещается в высокоэнергетическую сторону и находится в диапазоне $3600-3730 \text{ см}^{-1}$ (табл. 2.2). Смещение частоты колебаний, по видимому, связано с увеличением крутизны параболы основного состояния за счет взаимодействия с катионами окружения. Это подтверждается сильной зависимостью частоты колебаний при замене анионов решетки, тогда как зависимость частоты от катиона решетки существенно менее выражена (рис. 2.4). Внутримолекулярные колебания ионов гидроксила в кристаллах KBr обнаружены также по спектрам комбинационного рассеяния [140]. Максимум инфракрасной полосы слабо зависит от температуры. Полуширина линии поглощения резко уменьшается от $50-100 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре до $1-1,5 \text{ см}^{-1}$ при 20 K и остается постоянной при дальнейшем понижении температуры [332]. В кристаллах фтористого лития полуширина уменьшается от 40 см^{-1} [314] при комнатной температуре до 8 см^{-1} при 100 K и затем остается постоянной [162]. Площадь под полосой в NaCl, KCl, KBr при 78 и $4,2 \text{ K}$ постоянна с погрешностью 25% [332]. При температурах ниже 100 K проявляется тонкая структура инфракрасной полосы поглощения. Природа боковых полос поглощения окончательно не установлена. Предполагается, что полосы, отстоящие

Т а б л и ц а 2.2. Положение и сила осциллятора инфракрасной полосы поглощения ионов гидроксила в кристаллах щелочных галогидов и щелочно-земельных фторидов

Кристалл	Частота полосы поглощения, см^{-1}	Сила осциллятора, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	T, K	Источник
LiF	3731		5	162
NaF	3728		295	238
NaCl	3654,5	0,65	4,2	332
NaBr	3626	0,45	4,2	332
KCl	3641,0	4,7	4,2	332
KBr	3617,5	3,3	4,2	332
KJ	3603	3,0	4,2	332
RbCl	3632,5	5,7	4,2	332
KCl-OD	2684,5	2,5	4,2	332
KBr-OD	2688,0	1,7	4,2	332
CaF ₂	3640		295	252
SrF ₂	3635		295	252

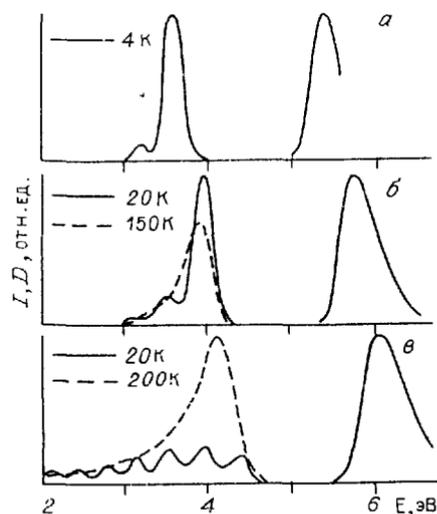
Рис. 2.4. Частоты колебаний ионов OH^- в щелочно-галогидных кристаллах в зависимости от логарифма постоянной решетки [332].

на $\approx 30 \text{ см}^{-1}$ от основной, обусловлены резонансом центра масс иона гидроксила как целого [332]. Полоса поглощения в кристаллах фтористого лития не расщепляется вплоть до 5 К, что, по-видимому, связано с высокосимметричным положением иона гидроксила в анионном узле решетки [162]. Пропорциональность инфракрасной и ультрафиолетовой полос поглощения ионов гидроксила проверена в кристаллах KCl в широком диапазоне концентраций [133].



2.1.3. Фотолюминесценция

После возбуждения в полосе поглощения OH^- наблюдалось свечение с характерной колебательной структурой при низких температурах [214–216]. При температурах 100–200 К колебательная структура спектров свечения исчезает и спектры становятся "зеркальным" отражением спектров поглощения или возбуждения (рис. 2.5) [214]. Этот факт, а также явная структура ультрафиолетовой полосы поглощения OH^- в кристаллах CsBr , указывают на существование колебательной структуры возбужденного состояния. В отличие от структуры спектров свечения, которая отчетливо проявляется при низких температурах, структура спектров поглощения и возбуждения выражена нечетко даже при гелиевых температурах за счет взаимодействия с колебаниями решетки [214].



Сильная асимметрия полос поглощения и возбуждения указывает на то, что переходы совершаются в минимум конфигурационной кривой возбужденного состояния или в состояние, близкое к минимуму. Расстояние между колебательными полосами в спектре свечения OH^- и OD^- примерно соответствует их колебательным частотам, определенным из инфракрасного поглощения (табл. 2.3). Ясно, что структура спектров свечения обусловлена колебаниями водорода, которые являются в основном внутренними

Рис. 2.5. Спектры поглощения и свечения галогидов калия в KCl (а), KBr (б), KI (в) с примесью KOH [214].

Таблица 2.3. Полосы фотолюминесценции ионов гидроксила в щелочно-галогидных кристаллах при 20 К [214]

Кристалл	$\Delta E, \text{эВ}$	Максимумы полос свечения, эВ							
KCl	1,66	4,396	3,974	3,569	3,189	2,824	2,474	2,133	
KBr	1,79	3,929	3,529	3,125	2,724				
KI	1,77	3,611	3,213	2,826					
RbCl	1,68	4,09	3,68	3,28					
KCl-OD ⁻	1,9	4,20	3,89	3,57	3,29	3,01	2,76	2,52	

Примечание. ΔE – разность между максимумами полосы поглощения и первой полосы свечения.

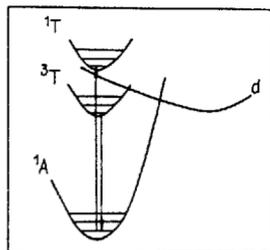
колебаниями OH^- и OD^- [214]. Отдельные полосы свечения соответствуют переходам на различные колебательные уровни основного состояния. Асимметричное распределение интенсивности полос указывает на то, что излучательный переход осуществляется в минимум конфигурационной кривой основного состояния. Коротковолновая полоса свечения может быть отнесена к бесфононным переходам, а длинноволновые – к переходам на более высокие колебательные уровни основного состояния [214].

Квантовый выход фотолюминесценции при низких температурах в KBr, KI довольно велик (0,3 и 0,4 соответственно), с повышением температуры (выше 40 К в KI и 150 К в KBr) он резко уменьшается. В кристаллах хлористого калия квантовый выход при 200 К равен 0,001, при повышении или понижении температуры он уменьшается [214]. Время затухания свечения OH^- в кристаллах имеет два участка уменьшения с ростом температуры. Высокотемпературный участок совпадает с уменьшением квантового выхода. Энергии активации температурного тушения, определенные по уменьшению квантового выхода и времени затухания, совпадают [214]. Высокотемпературное тушение, по-видимому, обусловлено термически активированным переходом электронов на основное состояние. В кристаллах KBr, KI наблюдается также увеличение времени затухания при температурах менее 10–20 К. При этом время затухания становится весьма большим – 100 мс и более [214]. Такое поведение времени затухания характерно для двух уровневой схемы возбужденного состояния, когда ниже излучательного уровня находится метастабильный с очень длинным временем затухания. При низких температурах электрон находится на метастабильном уровне и времена затухания становятся очень большими. При повышении температуры электрон может термически переходить на верхний уровень и время затухания уменьшится. При достаточно высоких температурах время затухания выходит на плато и определяется характеристиками верхнего излучательного уровня. Такая схема излучения характерна для ртутеподобных ионов.

Рассмотрим вероятную схему электронных переходов, связанных с ионом гидроксила, находящимся в октаэдрическом окружении ионов щелочных металлов. Поскольку поглощение и излучение совершаются в минимум и из минимума конфигурационных кривых возбужденных состояний и поскольку наблюдается Стоксов сдвиг между поглощением и излучением 1,8 эВ [214], то следует заключить, что состояния, в которые происходит поглощение и из которых происходит

Р и с. 2.6. Вероятная схема конфигурационных кривых центров OH^- в щелочно-галогидных кристаллах.

Состояние: ^1A - основное; ^1T , ^3T - возбужденные; d - соответствующее выходу водорода в ближайшее междоузлие.



излучение, являются разными. Сила осциллятора поглощения ионов OH^- в щелочно-галогидных кристаллах находится в диапазоне 0,02–0,2 [199] и характерна для разрешенных переходов. Излучательные переходы имеют достаточно длинные времена затухания и относятся к запрещенным переходам. Суммируя все это, можно предположить следующую схему электронных переходов. При возбуждении происходит переход с основного синглетного (суммарный спин равен нулю) состояния на возбужденный синглетный уровень. Затем электрон за короткое время переходит на расположенный на 1,8 эВ ниже триплетный уровень, с которого и наблюдается свечение (рис. 2.6). Триплетный уровень состоит из трех подуровней, различающихся направлением спина, что может объяснить наблюдаемую температурную зависимость времени затухания. Между синглетным и триплетным состояниями происходит конфигурационная координата распадного состояния, для которого O^- остается в анионном узле, а атом водорода смещается в ближайшее междоузлие.

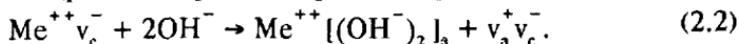
2.1.4. Комплексы двухвалентный металл-гидроксил

При выращивании кристаллов KCl с примесью CaCl_2 и с увеличивающейся концентрацией KOH ультрафиолетовая полоса поглощения ионов гидроксила постепенно уменьшалась и практически исчезала при соотношении молярных концентраций 1:2. Величина ионной проводимости в таких кристаллах в районе примесной проводимости уменьшалась примерно в 10 раз относительно кристаллов с примесью CaCl_2 , но без гидроксила [133]. Инфракрасная полоса поглощения в дважды активированных кристаллах становится асимметричной и ее сила осциллятора увеличивается примерно в пять раз [133]. Предполагается, что в кристаллах с двойной активацией образуются комплексы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, занимающие один катионный и один анионный узлы решетки. При этом ионы гидроксила уже не находятся в анионных узлах, как это видно по отсутствию ультрафиолетовой полосы поглощения. Инфракрасная полоса поглощения изменяется за счет изменения окружения ионов гидроксила [133].

В кристаллах $\text{NaF}:\text{OH}:\text{Mn}$ наблюдался орторомбический спектр ЭПР, который приписан поглощению двухвалентных ионов марганца в катионных узлах, в ближайшем окружении которых один ион фтора замещен, по-видимому, двумя ионами гидроксила [81]. Новый орторомбический спектр ЭПР в кристаллах $\text{NaF}:\text{OH}:\text{Mn}$ во время отжига при 95°C кристаллов, закаленных от высоких температур, растет вместе с уменьшением концентрации диполей двухвалентный металл-катионная вакансия. Концентрация диполей определялась по токам деполяризации и ионной проводимости [81]. В закаленных (от 600°C)

кристаллах $KCl:OH^-:Ca$ ионная проводимость, обусловленная дipoлями Ca^{++} -катионная вакансия, сильно уменьшается по величине после низкотемпературного отжига кристаллов [314]

Все эти результаты позволили предположить, что во время низкотемпературного отжига в кристаллах с примесью двухвалентных металлов и ионов гидроксидов протекает реакция [133]



Имеющиеся результаты не позволяют окончательно доказать правильность этой реакции. Пока не доказано участие в реакции свободных ионов гидроксидов ни по ультрафиолетовому, ни по инфракрасному поглощению. Правая часть реакции также вызывает сомнения: неясно, остается ли пара вакансий около комплекса металл-гидроксид или уходит?

В кристаллах NaF при комнатной температуре изолированные ионы гидроксидов имеют полосы поглощения в области вакуумного ультрафиолета при 8,15 эВ [266] и в инфракрасной области при 3728 cm^{-1} [238]. Комплексы двухвалентный металл-гидроксид показывают серию узких полос в интервале 3500–3650 cm^{-1} [238], полоса в области вакуумного ультрафиолета изменяется, но не исчезает [134, 266].

2.1.5. Фотохимическая реакция и другие процессы

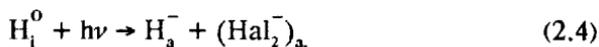
При освещении щелочно-галогидных кристаллов в ультрафиолетовой полосе поглощения ионов гидроксидов при низких температурах наблюдалась фотохимическая реакция преобразования ионов OH^- в междоузельные атомы водорода H_i^0 и однозарядные аниозамещающие ионы кислорода O^- [204]:



Наблюдалась прямопропорциональная зависимость между уменьшением ультрафиолетовой полосы поглощения OH^- и ростом полосы поглощения H_i^0 в кристаллах KCl, KBr [218]. Подобные фотохимические реакции наблюдались и для других ионов халькогеноводородов [124]. Значение этих реакций для физики примесных центров трудно переоценить. Они служат основным способом создания междоузельных атомов водорода, которые вследствие простоты электронной структуры изучались чрезвычайно широко по ЭПР, ДЭЯР, инфракрасному и ультрафиолетовому поглощению (см. главы 4,5). Хотя получение H_i^0 в результате реакции (2.3) не вызывает никаких сомнений, образование ионов O^- долгое время подтверждалось только по оптическому поглощению этих ионов [218, 246]. Насколько нам известно, регистрация с помощью ЭПР ионов кислорода, созданных при фотодиссоциации гидроксидов, наблюдалась только в $RbCl$ [10].

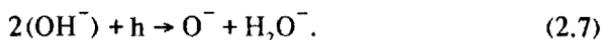
При изучении фотохимической реакции оказалось важным использование для освещения монохроматора или узкополосных фильтров, так как возбуждение образовавшихся междоузельных атомов водорода, полоса поглощения которых расположена неподалеку от полосы

ионов гидроксила, преобразует их в анионозамещающие ионы водорода H_a^- и H-центры (X_2^- в анионном узле, где X - галоид) [218]. Таким образом, освещение кристаллов нефiltroванным или недостаточно отфильтрованным светом может приводить к следующим реакциям в KCl, KBr [218]:



Из всех вторичных продуктов наиболее термически стабильными являются центры H_a^- и F.

Фотохимическая реакция распада ионов гидроксила в кристаллах KCl, термически не зависима от гелиевых температур до температур термического разрушения междоузельных атомов водорода (около 100 K) [246]. При более высоких температурах междоузельные атомы становятся нестабильными и объединяются в кристаллах KCl с ионами гидроксила, образуя центры H_2O^- . По этой причине освещение кристаллов при температурах выше 120 K протекает по реакции [246]



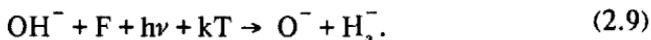
Поскольку при фоторазрушении одного иона OH^- другой, захватывая междоузельный атом водорода, также исчезает из спектра поглощения, скорость фотообесцвечивания ионов гидроксила увеличивается в два раза [246]. Выше 250 K центры H_2O^- становятся нестабильными, а ионы гидроксила очень устойчивыми к обесцвечиванию. Поскольку такого подробного изучения фотохимической реакции распада ионов гидроксила в других кристаллах щелочных галоидов не проведено, интересно обсудить вопрос о том, насколько общим является процесс (2.7)? Центры H_2O^- обнаружены пока в кристаллах KCl, KBr, RbCl, RbBr [154, 155, 248, 281], поэтому во всех этих кристаллах реакция (2.7) протекает. Согласно геометрическим оценкам, приведенным в [281], молекула H_2O^- достаточно свободно размещается в вакансии хлора в кристаллах KCl. Поэтому можно ожидать, что реакция (2.7) с различной эффективностью будет выполняться во всех щелочно-галоидных кристаллах, за исключением, по-видимому, щелочных фторидов, так как размер вакансии фтора явно недостаточен для размещения молекулы воды. В щелочно-галоидных кристаллах, содержащих примеси, междоузельные атомы водорода часто захватываются примесными ионами (см. главу 5) и верхняя температура протекания реакции фотодиссоциации ионов гидроксила будет зависеть от термической стабильности полученных дефектов.

Весьма своеобразными становятся фотохимические процессы в кристаллах $KCl-OH^-$, в которые аддитивным окрашиванием введены F-центры в примерно одинаковой с OH^- концентрации [247]. При низких температурах, когда водородные междоузельники H_1^0

стабильны, скорость фотодиссоциации ионов гидроксила не изменяется из-за присутствия F-центров в кристалле, но часть F-центров реагирует с H_i^0 и образуются междоузельные ионы водорода. Этот процесс становится преобладающим, если нагреть обесцвеченные кристаллы или проводить освещение при температурах выше 120 К:



Перенос электрона с F-центра на междоузельный атом водорода происходит туннелированием через потенциальный барьер. Поскольку полоса инфракрасного поглощения ионов водорода H_i^- не расщеплена анионной вакансией, то удаление вакансии от H_i^- должно быть больше пяти межионных расстояний [131, 247]. При температурах выше 200 К, когда H_i^0 становятся подвижными и объединяются с анионными вакансиями с образованием узельных ионов водорода H_3^- , освещение приводит к сильному уменьшению F- и росту H_3^- -полос [247]:



Эти процессы возможны в галоидах калия и рубидия. В галоидах натрия и, возможно, лития при аддитивном окрашивании ионы гидроксила при взаимодействии с F-центрами преобразуются в аниозамещающие ионы водорода и центры O^- -вакансия (см. раздел 1.1.4).

Предполагается, что в KCl эффективность фотодиссоциации ионов гидроксила на O^- и H_i^0 одинакова во всем температурном интервале 6–300 К, а количество разрушенных ионов гидроксила определяется эффективностью вторичных реакций [246]. В кристаллах KBr также нет существенной разницы в скорости фотообесцвечивания OH^- при температурах 77 К и 4,5 К [218]. Все это наводит на мысль, что переход из возбужденного состояния на состояние, соответствующее разделенным O^- и H_i^0 , происходит либо безбарьерно, либо через достаточно маленький потенциальный барьер.

При нагревании кристаллов, обесцвеченных в полосе поглощения OH^- или SH^- при низких температурах, наблюдались интенсивные пики термостимулированной люминесценции при температурах термического разрушения междоузельных атомов водорода [192, 215]. Спектр термолюминесценции в KBr- OH^- расположен в ближней ультрафиолетовой области спектра и совпадает со спектром фотолюминесценции, возбуждаемой в полосе поглощения OH^- [215]. Энергия активации термолюминесценции в KCl- SH^- совпала с энергией миграции междоузельных атомов водорода, определенной по уменьшению сигнала ЭПР [192]. Все это говорит о том, что при нагревании часть междоузельников подходит к ионам кислорода или серы и объединяется с ними с испусканием фотона.

Облучение кристаллов KCl, NaCl с примесью гидроксила рентгеновским излучением при комнатной температуре приводит к появлению "дополнительных" F-центров, количество которых прямо

пропорционально величине ультрафиолетовой полосы поглощения ионов OH^- [118]. Вместе с ростом F-полосы наблюдались уменьшение полосы OH^- и одновременный рост новой полосы, расположенной с длинноволновой стороны от полосы OH^- . По положению это полоса поглощения анионозамещающих ионов водорода [118]. Подобные результаты – рост F- и H_2^- -полос и уменьшение полосы OH^- – получены после рентгеновского облучения кристаллов NaF-OH^- [238]. Рентгеновское облучение кристаллов NaF приводило к уменьшению полосы OH^- только при температурах выше 170 К. Это означает, что энергия, необходимая для диссоциации OH^- , поставляется либо за счет миграции релаксированных экситонов, либо автолокализованных дырок [266]. В кристаллах NaF-OH^- рентгеновское облучение при комнатной температуре первоначально приводило к уменьшению полосы OH^- и образованию O- и F-центров [266]. На втором этапе рентгеновского облучения также образовывалась полоса поглощения H_2^- . Предполагалось, что H_2^- -центры формировались захватом междоузельных атомов водорода F-центрами. Первоначально, когда концентрация F-центров мала, междоузельные атомы водорода объединялись в молекулы. Междоузельные молекулы водорода в ряде кристаллов устойчивы при комнатной температуре [274]. Когда концентрация F-центров становилась достаточно высока, междоузельные атомы водорода захватывались F-центрами и это приводило к образованию центров H_2^- [266].

Процессы распада ионов гидроксидов под действием ионизирующего излучения в кристаллах щелочно-земельных фторидов во многом похожи на радиационные процессы в щелочно-галогенидных кристаллах. После рентгеновского облучения при комнатной температуре кристаллов CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , прокаленных при температуре выше 700°C во влажной атмосфере, наблюдались уменьшение инфракрасной полосы поглощения ионов гидроксидов и появление спектра ЭПР междоузельных атомов водорода [252]. В кристаллах BaF_2 , SrF_2 , кроме того, наблюдалось образование новых полос в инфракрасной области спектра: широкой полосы в диапазоне 2800–3700 cm^{-1} и полосы анионозамещающих ионов водорода. Похожие широкие полосы инфракрасного поглощения образуются также в кристаллах фтористого лития и натрия. Возможно, они возникают вследствие образования водородной связи между ионами гидроксидов и либо междоузельными атомами галоида [1], либо более сложными центрами окраски, включающими междоузельные атомы галоида [14]. После низкотемпературного облучения кристаллов щелочно-земельных фторидов при 77 К спектры ЭПР междоузельных атомов водорода обнаружены в BaF_2 , SrF_2 , но не обнаружены в CaF_2 , причем насыщение сигнала ЭПР наступало при значительно более высоких мощностях СВЧ излучения, чем для обычных центров H_1^0 . После нагревания до комнатной температуры спектр ЭПР преобразовывался в спектр невозмущенных междоузельных атомов водорода. Предполагается, что при низких температурах... междоузельник не мобилен и остается возле иона кислорода O после

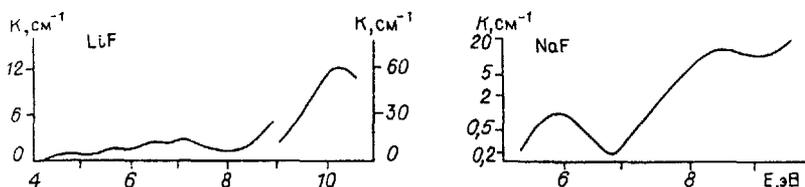
диссоциации в BaF_2 , SrF_2 , а в кристаллах фтористого кальция из-за "тесной" решетки атом водорода не может удалиться на достаточное расстояние [252].

2.2. ЦЕНТРЫ МЕТАЛЛ — КИСЛОРОД

Весьма привлекательными и малоисследованными в щелочно-галогидных кристаллах являются примесные центры металл-кислород, в которых ионы металла расположены в катионных узлах, а ионы кислорода в соседних анионных узлах. Одной из побудительных причин исследования такого типа центров является то, что в кристаллах LiF они являются весьма эффективными центрами свечения и, по-видимому, участвуют в термолюминесценции [40]. В качестве металла могут быть элементы второй группы таблицы Менделеева, а также переходные металлы. Экспериментальные результаты по центрам Ti—O и Si—O достаточно подробно изложены в монографии [40]. Здесь мы рассмотрим результаты в основном по Mg—O, Ca—O, и обсудим вероятные схемы электронных переходов в этих центрах.

Mg — O. В кристаллах фтористого лития примесь вводилась добавлением соли MgO в шихту. Появление в спектре поглощения кристаллов ультрафиолетовых полос, которые не характерны для диполей Mg^+ -катионная вакансия, а также отсутствие фотохимической реакции, характерной для центров O^- -вакансия, позволило предположить, что магний и кислород встраиваются в виде сильно связанных комплексов Mg—O [37]. В кристаллах фтористого натрия прямая активация MgO оказалась неэффективной. Центры получены выращиванием кристаллов с примесью MgF_2 и Na_2O_2 . Кристаллы фтористого натрия, выращенные с добавлением MgF_2 , Na_2O_2 по отдельности, не обладали полосами поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Коэффициент поглощения ультрафиолетовой полосы в кристаллах $\text{NaF-MgF}_2\text{-Na}_2\text{O}_2$ был пропорционален концентрации вводимой примеси MgF_2 . Можно полагать, что в кристаллах фтористого натрия также образуются примесные центры Mg—O.

В спектрах поглощения кристаллов наблюдается низкоэнергетическая полоса или группа полос в районе 5–7 эВ и широкая высокоэнергетическая полоса с максимумом 8,5 эВ в NaF и 10,3 эВ в LiF (рис. 2.7). Обращает на себя внимание подобие спектров поглощения центров Mg—O и центров O^- -вакансия (см. раздел 1.2), в которых также наблюдались низко- и высокоэнергетические полосы. В спектрах свечения центров Mg—O наблюдалась одна или две полосы в районе 2–3 эВ, которые возбуждались во всех полосах поглощения. Кроме того, в кристаллах фтористого лития при 80 К обнаружена полоса с максимумом при 4,2 эВ, возбуждающаяся фотонами с энергией выше 8 эВ [37], хотя ее связь с центрами Mg—O не доказана. Наблюдалась отчетливая разница между поляризацией излучения центров в кристаллах LiF и NaF. В кристаллах LiF излучение 3,1 эВ поляризовано вдоль оси четвертого порядка [39]. В кристаллах NaF излучение с максимумом при 2,3 эВ поляризовано по осям третьего порядка, а излучение 2,8 эВ — по осям второго.



Р и с. 2.7. Спектры поглощения центров Mg-O в кристаллах LiF [40] и NaF.

Электронная структура центров Mg-O в значительной степени подобна структуре центров O⁻-вакансия. Можно полагать что при связывании кислорода и магния электроны с 3s-уровня магния перейдут на 2p-орбитали кислорода. В основном состоянии в обоих центрах внешние электроны сосредоточены на 2p-орбиталях кислорода, в возбужденном состоянии один электрон переходит на 1s-уровень F-центра в центре O⁻-вакансия или на 3s-уровень магния в центре Mg-O. Это интуитивное представление подтверждает квантово-химический расчет электронной структуры центров Mg-O в LiF [37]. Самые низкоэнергетические переходы обусловлены переносом электрона с 2p-орбиталей кислорода на 3s-уровни магния и находятся в диапазоне энергий 4,5-4,8 эВ. Следующими по энергии являются переходы с квазилокальных состояний в валентной зоне на 3s-уровни магния (6,8-7,8 эВ). Самые высокоэнергетические - переходы с 2p-орбиталей кислорода на квазилокальные состояния в зоне проводимости (11-12 эВ). Расчетные энергии переходов находятся в разумном согласии с экспериментальными значениями [37]. В расчетах не учитывались более высокие возбужденные состояния магния, на которые также возможны переходы.

Спектры поглощения, свечения, возбуждения центров Ti-O и Mg-O весьма похожи. Это дает возможность предположить подобие процессов поглощения и свечения. Ранее на основе поляризационных измерений предполагалось, что в первую полосу поглощения в центрах Ti-O вносят вклад как переходы с окружающих ионов фтора на титан, так и внутренние 2p-3s-переходы в ионах кислорода [261]. Сейчас следует полагать, что самые низкоэнергетические переходы в центрах Ti-O совершаются с 2p-состояний кислорода на 3d-уровни титана. Первая полоса поглощения в центрах металл-кислород должна быть расщеплена на две при расположении металла в направлении <100> или <110> от кислорода за счет разного взаимодействия с тремя 2p-орбиталями кислорода. Расчетное значение расщепления для центров Mg-O в кристаллах LiF равно 0,3 эВ [37]. На самом деле расщепление немного меньше, так как не наблюдается в спектрах поглощения. В центрах Ti-O в LiF [261] и Mg-O в NaF наблюдаются две полосы свечения, полосы возбуждения которых попадают в область первой полосы поглощения и сдвинуты относительно друг друга на 0,15 эВ. На первый взгляд можно предположить, что каждая полоса свечения возникает от одного из двух возбужденных состояний. Тогда сдвиг между полосами возбуждения отражает расщепление возбужденного состояния, а положительный знак степени поляризации обеих

полос свечения означает, что нет переходов с одного возбужденного состояния на другое. Наибольшую трудность для понимания составляет поляризация свечения низкоэнергетической полосы по C_3 -осям, а высокоэнергетической – по C_2 -осям для центров Mg–O в NaF и Ti–O в LiF. Без учета взаимодействия с колебаниями кристалла следует ожидать поляризацию вдоль оси $\langle 100 \rangle$, как это наблюдается для центров Mg–O, Ca–O в LiF [39]. По-видимому, существенную роль в процессе свечения центров металл–кислород играет взаимодействие вырожденных возбужденных состояний центров с неполносимметричными колебаниями решетки эффект Яна-Теллера.

Глава 3

U-ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

U-центры представляют собой ионы водорода H^- , занимающие анионный узел. Введение ионов водорода в щелочно-галогидные кристаллы приводит к заметному изменению постоянной решетки [184] и появлению характерных полос поглощения в УФ- и ИК-областях спектра, связанных, соответственно, с электронными и колебательными переходами в U-центре [74, 184, 258]. В щелочно-галогидных кристаллах с решеткой типа NaCl и CsCl центр имеет октаэдрическое окружение, во фторидах щелочно-земельных металлов – тетраэдрическое.

3.1. ТЕОРИЯ

При изучении отрицательных ионов возникает вопрос о возможности образования стабильных ионов и, следовательно, о природе сил, удерживающих добавочный электрон возле атома. В общем случае на дополнительный электрон со стороны атома действует результирующая сила притяжения, связанная с неполной экранировкой ядра атома. Однако для легких атомов, и в частности для водорода, статистическое поле не является достаточно сильным и в нем электрон не обладает связанными состояниями. Возможность образования стабильного отрицательного иона зависит от наличия электрон-электронной корреляционной энергии. Общее правило заключается в том, что атомы с полностью заполненными электронными оболочками обычно не образуют стабильные отрицательные ионы. В случае атома водорода никакого запрета, согласно принципа Паули, нет и эффективное поле притяжения электрона достаточно сильно. В итоге образуется стабильный отрицательный ион. Ион водорода имеет одно связанное состояние, описываемое приближенно двумя электронами с противоположными спинами на $1s$ -орбитали.

Сравнительные расчеты полной энергии свободного H^- -иона, полученные с помощью различных пробных волновых функций без учета корреляции электронов с теми, что в разной мере учитывают этот эффект, приведены в работе [73]. В качестве пробной волновой

функции для описания U-центров в основном состоянии обычно используется функция вида

$$1\Psi(r_1, r_2) = N [\psi_a(r_1) \cdot \psi_b(r_2) + \psi_b(r_1) \cdot \psi_a(r_2)], \quad (3.1)$$

где $\psi_a \sim \exp(-\alpha \cdot r)$ и $\psi_b \sim \exp(-\beta \cdot r)$ — 1s-волновые функции атома водорода с различным боровским радиусом. Эта наиболее простая, из используемых для описания свободного иона водорода, пробная функция, в которой учтена радиальная и не учитывается угловая корреляция электронов и которая, тем не менее, в итоге дает устойчивое состояние свободного иона H⁺. Волновая функция (3.1) обеспечивает около 60 % действительной величины корреляционной энергии и дает наиболее размытое распределение электронной плотности из всех анализируемых пробных функций [34, 73]. Следовательно, используемая для расчетов U-центров волновая функция вида (3.1) довольно хорошо описывает основное состояние свободного отрицательного иона водорода.

В кристалле возможно стабильное триплетное состояние U-центра, которое описывается пробной волновой функцией вида

$$^3\Psi(r_1, r_2) = N [\psi_a(r_1) \cdot \psi_b(r_2) - \psi_b(r_1) \cdot \psi_a(r_2)]. \quad (3.2)$$

Триплетные состояния, по-видимому, можно наблюдать при низких температурах как метастабильное возбужденное состояние. Экспериментального исследования триплетных состояний U-центров в щелочно-галогидных кристаллах не проводилось.

Достаточно хорошим отправным пунктом теоретического изучения U-центра является модель точечных ионов. В своем наиболее общем виде она предполагает, что дефектные электроны движутся в потенциале, создаваемом соответствующим расположением точечных зарядов. Вычисления энергии уровней в приближении точечного иона в галоидах щелочных и фторидах щелочно-земельных металлов сделаны в работах [25, 79, 159, 297, 312]. Для расчета возбужденного состояния Гурари [159] исходил из того, что в свободном ионе водорода имеется только одно связанное состояние — основное. Поэтому связанное состояние, образующееся при возбуждении U-центра, обусловлено потенциалом, создаваемым решеткой кристалла.

В качестве пробных волновых функций в выражении (3.1) для возбужденного синглетного состояния Гурари использовал 1s-подобную волновую функции атомарного водорода ($\psi_a \sim \exp(-\gamma \cdot r)$) и 2p-подобную волновую функцию ($\psi_b \sim \gamma \cdot \exp(-\delta \cdot r)$). В нулевом приближении теории возмущений энергия возбужденного состояния U-центра представляла собой отдельную часть 1s-состояния атома водорода и 2p-состояние F-центра. Получалась простая картина — возбужденный уровень U-центра представлял собой возбужденное состояние F-центра, слабо взаимодействующего с оставшимся атомом водорода.

Результаты вычислений модели U-центра в приближении точечного иона следующие. Во-первых, энергия наблюдаемого перехода изменяется в соответствии с правилом Мольво-Айви. Таким образом, переход от кристалла к кристаллу описывается хорошо. Во-вторых, предсказываемые энергии переходов обычно на 10–20 % меньше наблюда-

емых. В-третьих, силы осцилляторов примерно вдвое больше наблюдаемых в большинстве кристаллов и имеют величину в пределах 1,7–2,0 [159,297].

Таким образом, приближение точечного иона в общем случае согласуется с экспериментом. Большая сила осциллятора, получаемая в расчетах, по-видимому, связана с тем фактом, что используемая волновая функция дает сильно размытое распределение электронной плотности.

Вычисления энергий перехода U-центра в приближении протяженных ионов в кристаллах KCl, KBr, KI сделаны в работах [329–331]. Для вычисления энергии электронного перехода использовались две модели [331]. В первой учитывались лишь ионы ближайшего окружения, остальные рассматривались как точечные заряды. Во второй учитывались ионы трех координационных сфер и поляризация далекого кристаллического окружения. Обе модели дают более точные результаты для энергий перехода, чем модель точечных ионов Гурари [159].

Полуэмпирическое описание электронной структуры U-центра в LiF с помощью метода молекулярных орбиталей сделано Хейнсом [175]. В дальнейшем этот результат уточнялся [176]. В приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием были получены два уровня в запрещенной зоне кристалла, разность между которыми близка экспериментальному значению энергии поглощения U-центра. Однако, как отмечалось в работе [55], соответствие между экспериментальными и теоретическими результатами, выполненными Хейнсом, во многом искусственно. Более строгие и тщательные расчеты с помощью метода молекулярных орбиталей приведены в работе [56].

Интересен расчет электронной структуры U-центра в простой модели точечных ионов, так как имеется возможность получить результаты по целому ряду кристаллов с достаточно хорошей точностью. Наглядно выглядит в этой модели и природа электронных состояний. Все значительно усложняется при использовании более строгих моделей.

3.2. ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ U-ЦЕНТРОВ

Оптическое поглощение водородных ионов замещения (U-центров) наблюдалось в большинстве галоидов щелочных металлов и фторидов щелочно-земельных металлов. Полосы поглощения расположены в УФ и ВУФ областях спектра и хорошо отделены от первой экситонной полосы поглощения. Энергия первого электронного перехода $1s \rightarrow 2p$, наблюдаемого в спектрах поглощения изменяется (как и в случае F-центров) в соответствии с правилом Мольво-Айви:

$$E(\text{эВ}) = 20,2 \cdot a^{-1,1},$$

где a - постоянная решетки.

Положение и полуширина полос поглощения U-центров представлены в табл. 3.1. При замене водорода дейтерием наблюдается ряд изменений в спектрах поглощения – так энергия поглощения U(D)-центров несколько больше, чем энергия поглощения U(H)-центров,

Таблица 3.1. Положение U(H)- и U(D)-полос поглощения, сила осциллятора f в галогидх щелочных и фторидах щелочно-земельных металлов

Кристалл	U(H)			U(D)			
	Е,эВ	Н,эВ	f	Е,эВ	Н,эВ	Т,К	Источник
CsI	4,602	0,189		4,617		8	316
CsBr	5,11						298
CsCl	5,425						298
RbBr	5,12	0,215		5,50	0,20	20	140
RbCl	5,48						72
KI	5,08	0,255	0,83	5,53	0,235	6	140
KBr	5,51						72
KCl	5,86						318
	5,74	0,25	0,94	5,88	0,24	6	72
		0,54					158
NaBr	5,91	0,46				20	140
NaCl	6,57						140
	6,50						204
		0,81	0,86			300	158
NaF	8,1	1,4					266
LiF	9,86	0,67	1,6	9,90	0,71	77	77
	9,73	0,744					77
							21
CaF ₂	7,65	0,493				77	76
SrF ₂	7,04	0,420				77	76
BaF ₂	6,00	0,363				77	76

хотя различие и невелико – около 0,02 эВ. При этом наблюдаемое различие в энергии не зависит от температуры. Полуширина U(D)-полос поглощения обычно немного меньше полуширин U(H)-полос поглощения. В кристаллах LiF разница между U(H) и U(D) максимумами полос поглощения составляет 0,04 эВ, а полуширина дейтериевой полосы больше (см. табл. 3.1).

U-центры имеют локальные колебания, хорошо отделенные по энергии от собственных колебаний решетки. Поэтому возникает вопрос о возможном участии локальных колебаний в электрон-фононном взаимодействии [72, 130, 236, 295]. В работе [72] исследовалась температурная зависимость положения и полуширины U-полосы поглощения в щелочно-галогидных кристаллах и полученные зависимости объяснялись участием не только решеточных, но и локальных колебаний [72, 236]. В итоге были получены довольно сложные выражения, которые удовлетворительно описывали экспериментальные результаты, однако приходилось делать не совсем корректные допущения:

1. Эффективные фононные частоты, вычисленные из температурной зависимости положения максимума полосы поглощения, значительно отличались от соответствующих частот, полученных по изменению полуширины с температурой.

2. Хотя хорошо известно, что локальные частоты изотопов водорода и дейтерия связаны простым соотношением $\omega(H) = \sqrt{2} \cdot \omega(D)$, пришлось [72] сделать допущение, что $\omega(H) = \omega(D)$ для первого

возбужденного синглетного состояния, хотя видимых причин для такого сильного изменения в соотношении частот не имеется.

3. В полученных выражениях приходилось использовать очень много произвольных параметров, которые в конечном счете сводили на нет соответствие между экспериментальными и теоретическими результатами.

Однако возможно описание U-полосы поглощения простейшей моделью в терминах единого фактора Хуанг-Рица S и единой эффективной частоты решеточных мод [91, 244, 245, 298, 316]. Эффективные частоты, найденные из температурной зависимости полуширины U-полосы поглощения, незначительно отличаются от эффективных частот, полученных подобным способом для F-полосы поглощения, и значительно отличаются от частоты локальных колебаний (табл. 3.2).

Форма F-полосы поглощения в галоидах цезия сильно отличается от того, что наблюдается в других щелочно-галоидных кристаллах со структурой NaCl. Тем не менее и в этом случае сравнение свойств U- и F-полос поглощения дает похожие результаты. В галоидах цезия для F-центров наблюдаются три хорошо разрешенные полосы поглощения, и обычно для анализа электрон-фононного взаимодействия используют центральную полосу поглощения [111].

Форма линий поглощения дает информацию об электрон-фононном взаимодействии в возбужденном состоянии и, следовательно, можно говорить о том, что электрон-фононное взаимодействие электрона в возбужденном состоянии U- и F-центров похоже, в обоих случаях наблюдается сильное взаимодействие с решеткой, которое оценивается фактором Хуанг-Рица S , и ширина линии поглощения определяется в основном взаимодействием с решеточными модами, а не с локальными.

Кроме основной U-полосы поглощения, наблюдаются и полосы поглощения, связанные с переходами на более высокоэнергетические возбужденные уровни - U_{α} - и U_{β} -полосы поглощения. U_{α} -полоса расположена на коротковолновом хвосте U-полосы поглощения, аналогично K-полосе для F-центров. K-полоса поглощения в щелочно-галоидных кристаллах отчетливо проявляется только в кристаллах KCl и RbCl, такая же ситуация происходит и в случае U-центров, для которых U_{α} -полоса хорошо отделяется от U-полосы поглощения также для этих кристаллов. В кристаллах KBr наблюдается более сильное, по сравнению с KCl, перекрытие между U- и экситонной полосами поглощения, однако при 77 К слабая структура, связанная, по-видимому, с U_{α} -полосой поглощения, наблюдается [318]. Наиболее достоверные результаты, подтверждающие принадлежность U_{α} - и U_{β} -полос поглощения U-центрам и отнесение их к более высокоэнергетическим переходам, были получены при исследовании фотопроводимости в кристаллах KCl, NaCl, KBr, активированных водородом [158].

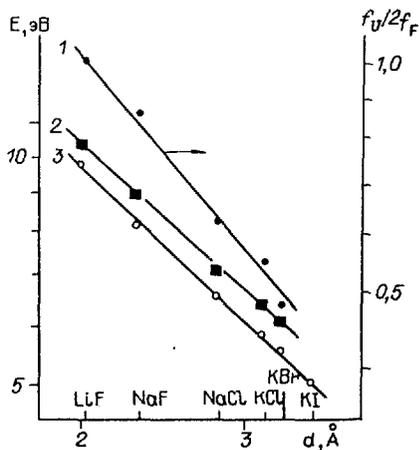
Оценка положения высокоэнергетических полос поглощения U-центров в большинстве случаев очень приближенная, тем не менее и при такой оценке можно говорить о том, что U_{α} - и U_{β} -полосы поглощения удовлетворяют соотношению Мольво-Айви (рис. 3.1).

Таблица 3.2. Эффективные и локальные фононные частоты, факторы Хуанг-Рица S для H_{α}^{-} , D_{α}^{-} и F-центров в щелочно-галогидных кристаллах

Кристалл	Центр	S	Эффективные частоты, эВ	Источник	Локальные частоты, эВ [74]
KCl	H_{α}^{-}	68	0,0125	245	0,062
	D_{α}^{-}	68	0,0124	245	0,045
	F	36	0,012	111	
KBr	H_{α}^{-}	79	0,0116	245	0,055
	D_{α}^{-}	80	0,0114	245	0,040
	F	51	0,009	111	
RbCl	H_{α}^{-}	83	0,0097	245	0,059
	D_{α}^{-}	84	0,0095	245	0,042
	F	37	0,01	111	
CsCl	H_{α}^{-}	128	0,0090	245	0,052
	D_{α}^{-}	122	0,0087	245	0,037
	F	4,8	0,008	111	
CsBr	H_{α}^{-}	116	0,0114	245	0,045
	D_{α}^{-}				0,032
	F	3,7	0,01	111	
CsI	H_{α}^{-}	100	0,009	245	0,036
	D_{α}^{-}		0,0083	245	0,026
	F	12	0,011	111	

Теоретические расчеты энергий высокоэнергетических возбужденных состояний U-центра на основе модели точечных ионов сделаны в работе [312]. Однако расчеты давали разницу энергий между $1s3p$ - и $1s2p$ -состояниями U-центра значительно большую, чем экспериментальные значения: В работе [64] для подобных расчетов использовалась поляронная модель. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало, что U_{α} -полоса поглощения обусловлена переходом на $1s3p$ -подобное состояние, а U_{β} -полоса, возможно, связана с оптическим переходом на np -уровень U-центра, где $n \geq 4$.

Сходство между оптическими свойствами F- и U-центров было



Р и с. 3.1. Зависимость относительной силы осциллятора U-полосы (1) и положения полос поглощения U- (3) и U_{α} - (2)-центров от межионного расстояния кристаллической решетки щелочно-галогидных кристаллов [21].

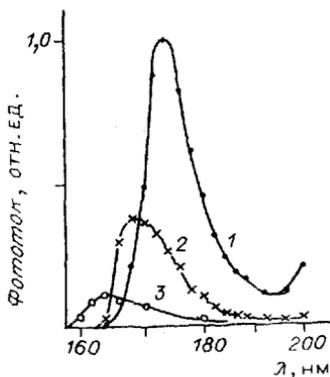
замечено еще в ранних работах [229], несмотря на то, что полосы поглощения последних значительно сдвинуты в сторону высоких энергий по сравнению с поглощением F-центров. В работе [245] предложена модель U-центра, которая, по мнению авторов, легко могла бы объяснить подобие между F- и U-центрами. В этой модели U-центр рассматривается как F-центр, захвативший атом водорода, причем в основном состоянии один электрон находится на водороде, а другой удерживается электрическим полем окружающих ионов (как и F-электрон). Однако такая модель основного состояния явно противоречит многим экспериментальным результатам, но для возбужденного состояния является аналогией модели Гуарри [159] и может объяснить сходство между центрами в электрон-фононном взаимодействии.

Измерения магнитно-циркулярного дихроизма в полосе поглощения U-центров в KCl при 9 К сделаны в работе [249]. Обнаружено, что не происходит изменение дихроизма в температурном диапазоне 9–34 К, что дает веские основания считать основной уровень невырожденным. Форма спектра магнитно-циркулярного дихроизма (синусоидальное изменение величины дихроизма с переменной знака) соответствует переходу с невырожденного основного состояния на вырожденный возбужденный уровень, т.е. результаты по дихроизму подтверждают тот факт, что поглощение U-центров обусловлено $S(1s) \rightarrow P(1s2p)$ переходом.

Результаты, полученные по исследованию эффекта Штарка [88] и линейного дихроизма U-полосы поглощения в деформированных кристаллах [183], аналогичны тем, что получены для F-центров. Все это подтверждает тот факт, что возбужденный уровень U-центра можно рассматривать, как 2p-подобное состояние F-центра.

3.3. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Аналогия между F- и U-центрами наблюдается и при изучении фотопроводимости. Впервые спектральное распределение фотопроводимости было изучено в работе [151], в которой Гласер сделал заключение, что фотовозбуждение U-центров в их основной полосе поглощения не приводит к фотопроводимости. Позднее спектральная зависимость фотопроводимости была изучена в работах [321–324] при комнатной температуре. Вместе с фотопроводимостью авторы измеряли и спектральное распределение квантового выхода $U \rightarrow F$ фотопреобразования. Так как максимум фотопроводимости и эффективности $U \rightarrow F$ процесса



Р и с. 3.2. Спектральная зависимость фотопроводимости в кристаллах NaCl, активированных водородом, при различных температурах [158].

1 - 290, 2 - 235, 3 - 85 К.

приходится на длинноволновый хвост экситонного поглощения, то авторы полагали участие экситонов в ионизации U-центров.

Детальное исследование температурной зависимости фотопроводимости в кристаллах KCl, KBr и NaCl было проведено японскими исследователями [158]. Типичное спектральное распределение фотопроводимости для этих кристаллов при различных температурах на примере NaCl-H⁻ показано на рис. 3.2. При комнатной температуре фотопроводимость наблюдается в основном в высокоэнергетических U_α- и U_β-полосах поглощения, при этом эффективность фотопроводимости при возбуждении в U_β-полосах значительно выше, чем в U_α-полосах поглощения. Это указывает на то, что U_β-полоса поглощения связана с переходом на более высокоэнергетический уровень, чем U_α-полоса. Уменьшение температуры приводит к уменьшению фотопроводимости и в U_α-полосах поглощения она спадает заметно быстрее, чем в U_β-полосе. В основной U-полосе поглощения фотопроводимость небольшая и начинает наблюдаться выше 240 К и, возможно [158], это связано с перекрытием U- и U_α-полос поглощения.

Из температурных зависимостей фотопроводимости были определены энергии активации E выхода электрона с возбужденного состояния U-центра в зону проводимости, которые имеют значения [158]:

Кристалл	E(U _α), эВ	E(U _β), эВ
KCl	0,14	0,005
KBr	0,36	0,024
NaCl	0,13	~0

Из анализа поведения фотопроводимости видно, что и по этому свойству есть много общего между F- и U-центрами в щелочно-галогенидных кристаллах. В случае F-центров, фотопроводимость также не наблюдается при возбуждении в основной полосе поглощения и возникает при увеличении энергии возбуждающего света, т.е. при возбуждении в K- и L-полосах поглощения при низких температурах [301, 302]. Следовательно, в зонной схеме возбужденные состояния F- и U-центров расположены от зоны проводимости на близких расстояниях.

3.4. СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ U-ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Известно, что фотообесцвечивание U-полосы поглощения при комнатной температуре приводит к образованию F-центров (при высоких концентрациях U-центров возможно образование F-агрегатных центров) и молекул H_{2i}, которые не регистрируются ни с помощью ЭПР, ни оптическими методами. Следовало ожидать проявления колебательных частот молекулы H_{2i}⁰ в спектрах комбинационного рассеяния света. Однако подобные попытки регистрации окончились неудачей [120]. Наблюдается линейная зависимость между уменьшением U- и увеличением F-полос поглощения (рис.3.3). Силы осцилляторов электронных переходов F-центров хорошо известны [300] и, используя формулу Смакулы, легко найти силы осцилляторов U-полос поглощения. Их значения представлены в табл.3.1.

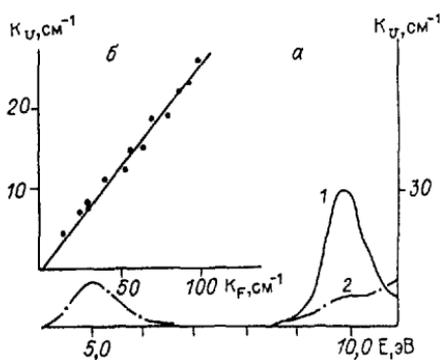


Рис. 3.3. Спектры поглощения (а) кристаллов LiF-H^- (1), после обесцвечивания ВУФ светом при комнатной температуре (2) и зависимость увеличения (б) коэффициента поглощения F-центров от уменьшения коэффициента поглощения в U-полосе при 9,75 эВ после фотопреобразования $\text{U} \rightarrow \text{F}$ [21].

Первоначально были найдены силы осцилляторов U-полос поглощения в кристаллах KCl [186], NaCl [158] и KBr [318], и их величины оказались близкими к силам осцилляторов F-электронных переходов. Однако в отличие от F-центра, который имеет в основном состоянии один электрон, на 1s-уровне U-центра расположены два независимых электрона с противоположными спинами. Учитывая правило сумм [50,300], для полностью независимых двух электронов имеем сумму всех сил осцилляторов, равную 2:

$$\sum_j f_{s,j} = 2, \quad (3.3)$$

где $f_{s,j}$ – сила осциллятора электронного перехода с 1s-основного уровня U-центра на j-возбужденный уровень. Учет поглощения более высокоэнергетических U_a^- и U_b^- полос поглощения дает прибавку для сил осцилляторов в кристаллах KCl и KBr только в пределах 10–15% [300]. Предполагается, что имеются еще более высокоэнергетические полосы поглощения H_c^- -центров, скрытые собственным поглощением, которые дают значительный вклад в поглощение и могут объяснить низкие силы осцилляторов для перечисленных кристаллов [300]. Теоретические расчеты сил осцилляторов, выполненные Гулари [159], дают величины, которые превосходят экспериментальные в два раза для первых электронных переходов U-центров в этих кристаллах.

Величины сил осциллятора U-полосы, полученные для кристаллов LiF [21] и NaF [266], существенно превышают экспериментальные величины сил осцилляторов для ранее рассмотренных кристаллов (см. табл. 3.1) и близки к теоретическим значениям.

Сравнивая относительные силы осцилляторов U-полос поглощения в различных щелочно-галогидных кристаллах, можно заметить, что с увеличением межионного расстояния кристаллической решетки сила осциллятора монотонно уменьшается. Эта зависимость в двойных логарифмических координатах выражается прямой (см. рис. 3.1). Основную причину того, что U-центры в кристаллах NaCl , KCl и KBr имеют низкую силу осциллятора первого перехода, Смит [300] видел в том, что пространственная протяженность нерелаксированного возбужденного состояния этого центра значительно больше протяженности основного состояния, так как U-электроны находятся в поле, близком к кулоновскому. Это приводит к слабому перекрыванию

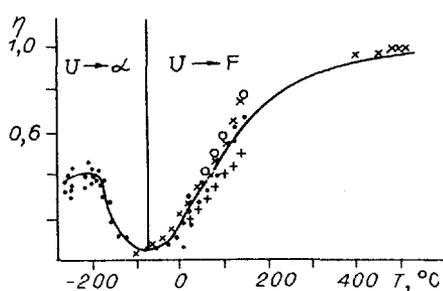
основного и возбужденного состояний, а значит и к малой величине силы осциллятора первого $1s \rightarrow 2p$ перехода. Положение существенно изменяется в случае F-центра, который приблизительно можно рассматривать как электрон, находящийся в цилиндрической потенциальной яме с диаметром, равным постоянной решетке [253]. Поэтому протяженности нерелаксированного возбужденного и основного состояний F-центра приблизительно равны, что дает большую величину силы осциллятора первого перехода.

Ранее было показано, что возбужденное состояние U-центра можно рассматривать как возбужденный 2p-уровень F-центра, который слабо взаимодействует с оставшимся атомом водорода. Можно полагать, что локализация основного состояния U-центра во всех щелочно-галогидных кристаллах примерно одинакова и в основном определяется размерами иона водорода H-, в то время как его возбужденное состояние определяется размерами 2p-состояния F-центра и увеличивается с ростом постоянной решетки. Эти соображения качественно объясняют полученную зависимость сил осциллятора. Кристаллы фтористого лития имеют наименьшую величину постоянной решетки, а значит и наименьшее различие в протяженности возбужденного и основного состояний для U-центров, что приводит к высокой силе осциллятора первого перехода, близкой к значению, полученному из теоретических оценок.

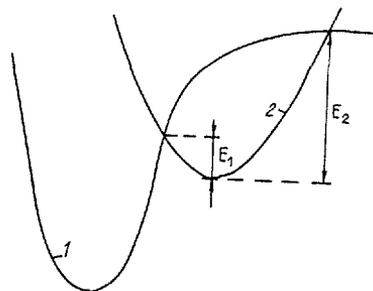
3.5. ФОТОДИССОЦИАЦИЯ U-ЦЕНТРОВ

Несмотря на значительные сходства в оптических свойствах U- и F-центров, имеется и существенное отличие – при фотовозбуждении U-центров не наблюдается свечения, поскольку возбужденный ион распадается.

Процесс распада возбужденного U-центра, по-видимому, во многом похож на распад экситона в регулярной решетке. Продукты распада также полностью аналогичны продуктам распада экситона. Воз-



Р и с. 3.4. Температурная зависимость квантовой эффективности $U \rightarrow F$ и $U \rightarrow \alpha$ преобразования в кристаллах $KBr \cdot I$ [317].

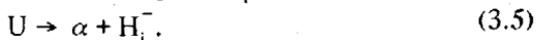


Р и с. 3.5. Адиабатические потенциалы основного (1) и возбужденного (2) состояний U-центра в щелочно-галогидных кристаллах [35].

можны два пути: 1) с образованием междоузельных атомов водорода H_i^0 и F-центров:



Этот процесс обычно наблюдается при температурах выше температуры подвижности H_i^0 -центров, которые объединяются до молекулярного состояния H_{2i}^0 и не регистрируются; 2) с образованием анионных вакансий α и междоузельных ионов водорода H_i^- :



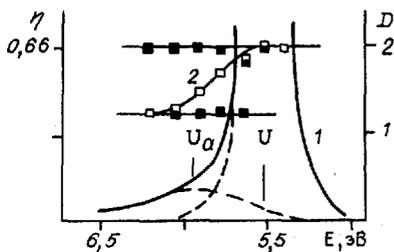
Первоначально считалось, что освещение в основной U-полосе поглощения приводит только к образованию F-центров по реакции (3.4). Была измерена температурная зависимость квантовой эффективности этого процесса [35, 184, 185, 231, 232]. Эффективность создания F-центров сильно зависит от температуры: при высоких температурах (400 °C) квантовый выход η стремится к 1, а при температурах ниже 150 К становится близким к 0 (рис. 3.4). Измерения были выполнены на кристаллах KBr, активированных водородом. Достоверные результаты удалось получить при относительно невысоких температурах, так как уже выше 40 °C в кристалле образуются коллоидные центры. При низких температурах значения квантового выхода η образования F-центров в кристаллах KBr из водородных и дейтериевых центров соответственно равны:

$$\eta_H = 6,6 \exp(-0,08 \text{ эВ/кТ}), \quad (3.6)$$

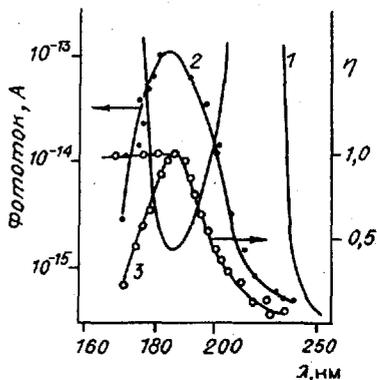
$$\eta_D = 6,6 \exp(-0,092 \text{ эВ/кТ}). \quad (3.7)$$

Тот факт, что квантовый выход для водорода и дейтерия различен, показывает, что в этих процессах существенную роль играет не только движение электронов, но и движение атомов.

Процесс, который происходил при фотовозбуждении U-центров, Мотт и Герни [35] объясняли следующим образом. Поглощение света переводит электрон в возбужденное состояние, в котором он размазан по ионам металла (как и F-электрон), при этом в узле решетки остается атом водорода. Если температура кристалла достаточно высока, то прежде чем возбужденный электрон U-центра перейдет в основное состояние, может возникнуть тепловая флуктуация, способная выбросить в междоузлие атом водорода, оставив один возбужденный электрон в вакансии, т.е. привести к образованию F-центра и междоузельного атома H_i^0 . Энергетическая диаграмма этого процесса изображена на рис. 3.5. Кривая 1 определяет энергию системы в ее основном состоянии. При поглощении света система переходит в состояние, характеризующееся кривой 2. Из-за сильного смещения атома водорода при релаксации (большая величина S-фактора, см. табл. 3.2) кривая возбужденного состояния имеет минимум, из которого невозможны излучательные процессы в основное состояние. Минимуму на кривой возбужденного состояния соответствует положение атома водорода в междоузлии и это состояние является метастабильным. Безызлучательные переходы из этого метастабильного состояния осуществляют-



Р и с. 3.6. Спектр поглощения кристаллов $\text{KBr}-\text{H}^-$ при 78 К (1), спектральная зависимость квантового выхода $\text{U} \rightarrow \alpha$ преобразования (2) [275].
 □ - экспериментальные и ■ - расчетные значения.



Р и с. 3.7. Спектр поглощения кристаллов $\text{KCl}-\text{H}^-$ при 293 К (1), спектральная зависимость фототока (2) и квантового выхода $\text{U} \rightarrow \text{F}$ фотопреобразования (3) при 293 К [322].

ся либо в основное состояние системы с восстановлением U -центра (с энергией активации E_1), либо в состоянии разделенных $\text{F}-\text{H}_i^0$ пар (с энергией активации E_2).

Однако, как показали дальнейшие исследования, фотовозбуждение в основной U -полосе поглощения при температуре жидкого азота не приводит к образованию F -центров, а сопровождается созданием $\alpha-\text{H}_i^-$ пар. Спектр поглощения после фоторазрушения U -центров при низких температурах состоит как из нормальной α -полосы поглощения, так и из α -возмущенных полос, обусловленных возмущающим воздействием междоузельных ионов водорода H_i^- [112, 317, 318]. Эти полосы расположены между U - и экситонной полосами поглощения.

Последующее обесцвечивание H_i^- -центров, имеющих широкую полосу поглощения, простирающуюся от U -полосы в длинноволновую сторону, при 80 К приводит к образованию $\text{F}-\text{H}_i^0$ пар. Образование $\alpha-\text{H}_i^-$ пар происходит, по-видимому, за счет безызлучательных переходов возбужденных U -центров в основное состояние. Квантовая эффективность этого процесса увеличивается с уменьшением температуры [317] и детально исследована в работе [275].

Был измерен квантовый выход как процесса разрушения U -центров, так и образования возмущенных и невозмущенных α -центров в кристаллах KBr при 78 К. Значения квантового выхода были близки для этих различных процессов, постоянны в пределах основной U -полосы поглощения и средняя квантовая эффективность составляла 0,66 для энергии фотонов 5,5 эВ при 78 К. Зависимость эффективности фотообесцвечивания U -центров от энергии фотонов показана на рис. 3.6. С увеличением энергии возбуждающего света происходит умень-

шение квантовой эффективности распада U-центров и в U_α -полосе поглощения она составляет 0,4.

Спектральное распределение квантовой эффективности фотообразования $U \rightarrow F$ при комнатной температуре имеет существенные особенности: она не постоянна в пределах U-полосы поглощения (как в случае $U \rightarrow \alpha$ фотопревращения, см. рис. 3.6), а увеличивается с уменьшением длины волны возбуждающего света и становится близкой к единице на хвосте фундаментального поглощения [321–323] (рис. 3.7, кривая 3). Похожее спектральное распределение имеет и фотопроводимость (рис. 3.7, кривая 2). Между комнатной температурой и 100 К фотопроводимость в пределах U-полосы поглощения мала и возрастает с увеличением энергии возбуждающих фотонов до максимальной величины также на хвосте фундаментального поглощения [158, 321–323]. Одинаковые спектральные зависимости фотопроводимости и квантовой эффективности фотообразования $U \rightarrow F$ позволяют полагать, что образование F-центров в этом процессе должно происходить с тех же высокоэнергетических уровней, что и фотоионизация U-центров.

В U_b -полосах поглощения фотопроводимость наблюдается при 80 К и, по-видимому, возможно протекание прямого $U \rightarrow F$ преобразования и при низких температурах, если использовать фотоны с энергией, близкой к энергии создания экситона. К одним из возможных ограничений такой реакции при низких температурах следует отнести необходимость разделения близких $F - H_i^0$ пар. Экспериментальные результаты по фотодиссоциации U-центров при 80 К светом из области длинноволнового края экситонного поглощения отсутствуют.

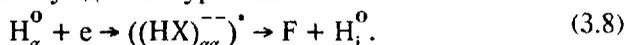
Наиболее эффективное образование F-центров и максимальная фотопроводимость наблюдаются при возбуждении фотонами из области длинноволнового края фундаментального поглощения и естественно, что многие исследователи полагают, что процесс происходит с участием экситонов [36, 158, 321–323]. Высокая эффективность этого процесса – близкая к 1 при 295 К, а также наличие фотопроводимости при фотовозбуждении только в U_α - и U_b -полосах поглощения и отсутствие ее при возбуждении в экситонных полосах свидетельствуют о том, что возбуждается непосредственно ион водорода, а не происходит передача энергии экситонами U-центрам и их ионизация.

Принимая во внимание возможность экситонного механизма $U \rightarrow F$ фотообразования, следует рассмотреть вопрос образования гетероядерного экситона $((HX)_{\alpha\alpha}^-)^*$, где X – атом галоида [36], при возможном распаде которого атом водорода смещается в междоузлие, а на месте U-центра остается F-центр. Проводя аналогию с двухгалоидным автолокализованным экситоном в регулярной решетке, который состоит из молекулы X_2^- (V_k -центр), захватившей электрон, а также принимая во внимание тот факт, что ионизация U-центра часто предшествует процессу $U \rightarrow F$ преобразования, следует рассмотреть вопрос образования молекулы $NX_{\alpha\alpha}^-$ (аналог V_k -центра). На вопрос о возможности образования такой молекулы в двух анионных узлах, по-видимому,

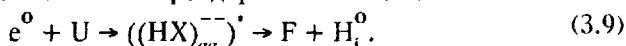
следует ответить отрицательно. Обнаружены и изучены стабильные H_{α}^0 -центры в ЦГК, которые показывают характерный для атомов водорода спектр ЭПР с малой полушириной линий, что указывает на слабое взаимодействие с окружением, т.е. анионные атомы водорода не "релаксируют" до молекулярного состояния как атомы галоида.

При температурах жидкого азота в кристаллах, активированных водородом, освещением в высокоэнергетические U-полосы поглощения довольно трудно получить H_{α}^0 -центры [174]. Однако дополнительная активация кристаллов примесями, являющимися ловушками для электронов (Na, Ag), способствует образованию этих центров [9, 71].

Как будет видно из дальнейшего рассмотрения H_1^0 -центров (глава 4), нестабильность, приводящая к распаду центра (возможно, через образования гетероядерного экситона) и рождению новых дефектов, может возникать в возбужденном состоянии, т.е. при захвате H_{α}^0 -центром электрона на возбужденный уровень:



При радиационном облучении процесс распада U-центра можно представить в виде нескольких стадий, связанных с диффузией экситона и последующим образованием гетероядерного экситона:



Однако экспериментальные результаты отсутствуют.

В заключение следует отметить, что процессы $U \rightarrow F$ и $U \rightarrow \alpha$ происходят, по-видимому, с разных возбужденных уровней; при переходе на высокоэнергетические U_{α} - и U_{β} -состояния происходит $U \rightarrow F$ преобразование, низкоэнергетическое возбуждение приводит к созданию $\alpha - H_1^{\bar{}}$ пар.

3.6. ВЗАИМНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

U_2 - И U_1 -ЦЕНТРОВ

Как сказано выше, низкотемпературное обесцвечивание в основной U-полосе поглощения приводит к созданию анионных вакансий (α -центров) и междуузельных ионов водорода (U_1 -центров) [112, 113, 131, 132, 219, 230, 318] $H_{\alpha}^{\bar{}} \rightarrow H_1^{\bar{}} + \alpha$. При этом наблюдаются инфракрасные полосы поглощения U_1 -центров [131] и корреляция в разрушении обоих α - и U_1 -центров как при термическом отжиге [131, 230, 318], так и при оптическом обесцвечивании [131, 318]. При фоторазрушении U-центров образуются в основном три вида связанных $\alpha - U_1$ пар, отличающихся термической и оптической устойчивостью, а также спектрами поглощения возмущенных U_1 -центров в ИК диапазоне. Это связано с различными расстояниями между α - и U_1 -центрами в парах.

Фотопреобразование $U \rightarrow F + U_2$ изучалось при температурах (выше 100 K), при которых междуузельные атомы водорода становятся

подвижными и оценка реакции осуществлялась по образованию F-центров. Прямое фотопреобразование U-центров в U_2 -F пары, даже при возбуждении в околоэкситонных полосах, при температурах ниже 100 К или малоэффективно, или невозможно совсем. Однако получить U_2 -центры можно при последующем фотообесцвечивании U_1 -центров в УФ-диапазоне. Впервые такие эксперименты были проделаны [112] на кристаллах KCl с использованием ЭПР и оптических методов исследования. Был обнаружен сигнал ЭПР от образовавшихся H_i^0 -центров и реакция может быть записана как



Позднее эта реакция была получена и в других матрицах [204, 219, 230, 318]. После низкотемпературного обесцвечивания U-центров небольшая часть F-, U_2 -центров постоянно образуется. Это объясняется частичным перекрытием U- и U_1 -полос поглощения. Однако наблюдается только частичное обесцвечивание $\alpha - U_1$ пар, наиболее удаленных друг от друга и разрушающихся на третьем этапе при температурах выше 180 К. Обесцвечивание U_1 -центров в близко расположенных $\alpha - U_1$ парах, разрушающихся на первом и втором этапах термического отжига, приводит к рекомбинации в этих парах и восстановлению U-центров. Для того, чтобы происходило фотопреобразование, необходимо распространение волновой функции возбужденного состояния U_1 -центров на анионную вакансию с возможностью осуществления туннельного переноса электрона на нее. Это подтверждается протеканием обратного процесса после обесцвечивания F-центров при 4,5 К, при температурах, когда электрон не выбрасывается в зону проводимости. По-видимому, только определенная часть $\alpha - U_1$ пар, разделенных расстоянием порядка 5-10 постоянных решетчатых (по оценке Фрица [131]), может быть преобразована в U_2 -F пары. При больших расстояниях между α и U_1 -центрами волновая функция U_1 -центра не распространяется на анионную вакансию, что делает невозможным туннельный перенос электрона.

Обратный процесс преобразования U_2 - в U_1 -центры при фотообесцвечивании F-центров протекает только при гелиевых температурах [219], обесцвечивание при 77 К не приводит к значительному уменьшению F-центров, при этом U_2 -полоса поглощения полностью исчезает. По-видимому, температура 77 К близка к температуре движения H_i^0 -центров и образование возбужденных H_i^0 -центров способствует этому движению с последующим образованием H_{21}^0 -центров.

Глава 4

АТОМАРНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ ЦЕНТРЫ

Атомы водорода в щелочно-галогидных кристаллах могут занимать одно из трех положений.

1. H_a^0 (или U_3)-центры представляют собой атомы в анионном узле. Эти центры образуются после радиационного окрашивания кристаллов, активированных водородом, при 80 К. Значительно повышается концентрация H_a^0 -центров, если кристаллы дополнительно активируют примесью, являющейся ловушкой для электронов (Tl^+ , Ag^+) [71, 174, 178–180, 234, 308]. Детально исследованы эти центры в кристаллах KCl, RbCl и фторидах щелочно-земельных металлов [141].

2. Атомарный водород в катионном узле (H_c^0 -центры) образуется в кристаллах, дополнительно активированных примесями двухвалентных катионов Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} . При диффузии междоузельные атомы водорода попадают в катионную вакансию, расположенную рядом с двухвалентным катионом. Поэтому образовавшиеся H_c^0 -центры испытывают возмущение со стороны двухвалентного металла [187, 189, 308, 315]. Это приводит к понижению симметрии центра. H_c^0 -центры изучены только в кристаллах KCl и RbCl.

3. Атомы водорода в междоузлии – H_i^0 (или U_2)-центры. Для создания междоузельных атомов водорода обычно используют кристаллы, активированные OH^- , SH^- , SeH^- -ионами, однако возможно получение их в кристаллах с U-центрами.

За последние несколько десятилетий (начиная с середины пятидесятых годов) появилось значительное количество экспериментальных и теоретических работ по исследованию центров атомарного водорода в кристаллах щелочных и щелочно-земельных галоидов [109, 334–336]. В щелочно-галоидных кристаллах изучены аналоги междоузельных атомов водорода – мюониевые центры [75, 309].

Эти центры привлекают к себе внимание исследователей, во-первых, из-за простоты структуры, так как содержат самый простой примесный атом, имеющий один s-электрон. Таким образом, можно надеяться более точно понять структуру центра. Однако уже при рассмотрении природы основного состояния H_i^0 -центра видно, что из-за сильной анизотропии электронного распределения между металлами и галоидами первой сферы и сохранения этой анизотропии на других сферах возникают значительные трудности в теоретической интерпретации [100–103, 165, 166, 242, 282, 283, 292, 310]. Перевод междоузельного атома водорода в возбужденное состояние приводит к последующим сложным процессам, связанным с распадом центра и рождением новых дефектов. Так, во многих случаях простота центров атомарного водорода оказывается призрачной.

Во-вторых, для исследования данных центров можно использовать разнообразные экспериментальные методы. Центры парамагнитны и могут исследоваться с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Применение оптических методов – изучение спектров поглощения и свечения, магнитно-циркулярного дихроизма – позволило прояснить природу возбужденного состояния H_i^0 -центров. С помощью ИК-поглощения и комбинационного рассеяния исследованы локальные коле-

бания атомарного водорода в кристаллах. В последнее время для изучения H_1^0 -центров используется метод ОДМР [239–241]. Однако это обилие информации, в частности метод ДЭЯР, дает столь много подробных сведений о волновой функции неспаренного электрона, затрудняет в равной степени как экспериментатора, так и теоретика.

Наиболее изученным из трех водородных центров является атом в междоузлии. На структуре этого центра в различных кристаллах мы в основном и остановимся.

4.1. ИЗУЧЕНИЕ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

4.1.1. Спин-гамильтониан

Атом водорода в щелочно-галогидных кристаллах с решеткой типа NaCl может занимать междоузельную позицию, имеющую тетраэдрическую симметрию T_d (рис. 4.1). Ближайшими его соседями являются четыре иона галоида и металла, располагающиеся в эквивалентных позициях по отношению к междоузлию и взаимодействующие с примесным атомом. Полностью сверхтонкое (СТ) и суперсверхтонкое (ССТ) взаимодействие описывается спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot B_0 g \cdot \hat{S} + \sum_i (\hat{S} \cdot A \cdot \hat{I}_i - g_i \cdot \mu_{L_i} \cdot B_0 \cdot \hat{I}_i + \hat{I}_i \cdot Q \cdot \hat{I}_i), \quad (4.1)$$

где g -фактор определяет вклады орбитального момента и спина в магнитный момент. Для свободного электрона, не имеющего орбитального момента (чисто спиновый вклад), $g_e = 2,00232$. Магнетон Бора μ_B является коэффициентом перехода от единиц углового момента к единицам момента магнитного.

Первый член описывает электронное зеемановское взаимодействие, второй – сверхтонкое взаимодействие с протоном и суперсверхтонкое с ядрами ионов ближайшего окружения атома водорода, третий член учитывает ядерное зеемановское взаимодействие и последний – квадрупольное. Сумма пробегает через все ядра, с которыми взаимодействует электрон, включая и собственный протон.

Тензор СТ (и ССТ) взаимодействия часто делят на две компоненты – скалярную и тензорную с нулевым шпуром:

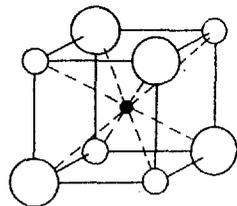
$$A_{ij} = a + B_{ij}, \quad \sum_k B_{kk} = 0, \quad (4.2)$$

где a – изотропная константа, обозначающая контактное взаимодействие Ферми и связанная с электронной плотностью на ядре соотношением:

$$a = 2/3 \cdot \mu_0 g \mu_B g_p \mu_1 |\Psi(r_0)|^2, \quad (4.3)$$

где r_0 – расстояние от протона до ядер окружения, для собственного протона U_2 -центра $r_0 = 0$.

Рис. 4.1. Структура H_1^0 -центра в кристаллах типа NaCl.



Тензор V_{ij} описывает анизотропное взаимодействие, которое может быть представлено как диполь-дипольное взаимодействие электронов со спином ядра. Изотропная часть в первом приближении связана с неспаренными s -электронами, а анизотропная дает информацию о пространственном распределении электронных спинов. Q_{ij} -тензор квадрупольного взаимодействия.

В случае H_1^0 -центров в щелочно-галогидных кристаллах с решеткой типа NaCl тензоры V_{ij} и Q_{ij} имеют аксиальную симметрию, поскольку направление $\langle 111 \rangle$, связывающее атом водорода с ближайшим ионом первой сферы, является осью третьего порядка C_3 . Отклонения от аксиальной симметрии для сфер более высокого порядка небольшие. Обычно используется основная ось взаимодействия (обозначается как z). При аксиальной симметрии, когда ядро находится на оси распределения электронов, порядок которой больше двух, тензоры V_{ij} и Q_{ij} имеют следующий вид:

$$b = 1/2 V_{zz}, \quad b' = 1/2 (V_{xx} - V_{yy}), \quad (4.4)$$

$$q = 1/2 Q_{zz}, \quad q' = 1/2 (Q_{xx} - Q_{yy}), \quad (4.5)$$

где b' и q' описывают отклонение от аксиальной симметрии. Для анализа спектров ДЭЯР результаты даются в терминах изотропной константы ССТ взаимодействия a , анизотропных констант ССТ взаимодействия b и b' и квадрупольных констант q и q' .

Из угловой зависимости ССТ структуры найдено, что анизотропная и изотропная части ССТ взаимодействия одного порядка в случае H_1^0 -центров. Это приводит к тому, что квантование ядерных спинов происходит не вдоль внешнего магнитного поля, как для электронных спинов, а вдоль "эффективного" магнитного поля, которое заметно отличается по направлению от внешнего. В этом случае для $V_0 || \langle 100 \rangle$ энергия ССТ взаимодействия дается выражением

$$E = m_s m_I (a^2 + 2b^2)^{1/2}, \quad (4.6)$$

где m_s и m_I - собственные значения операторов \hat{S} и \hat{I} . Поскольку ядерная зеемановская энергия много меньше, чем энергия ССТ взаимодействия, она обычно не учитывается в выражении (4.1). Из (4.1) следует, что расстояние между двумя компонентами ССТ структуры для $V_0 || \langle 100 \rangle$ определяется соотношением

$$\Delta V = 1/g\mu_b \cdot (a^2 + 2b^2)^{1/2}. \quad (4.7)$$

ССТ структура H_1^C -центров в щелочно-галогидных кристаллах типа NaCl сильно зависит от ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля. Наилучшее разрешение ССТ структуры получают при направлении магнитного поля $V_0 || \langle 100 \rangle$, так как в этом случае количество линий минимально (и равно $2nI + 1$, где n - количество эквивалентных ядер, а I - спин ядра), а ионы ближайшего окружения

занимают эквивалентные позиции, так как все четыре оси $H_1^0 - X^-$ (где X - галоид) образуют одинаковые углы с направлением внешнего магнитного поля. Поэтому g -фактор и константы СТ и ССТ структуры для H_1^0 -центров обычно определяются для $VO_0 | | < 100 >$.

Поскольку энергия СТ взаимодействия с протоном и даже энергия ССТ взаимодействия сравнима с электронной зеемановской энергией, а используются в основном магнитные поля малой напряженности (X -диапазон), то необходимо учитывать корреляционные эффекты второго порядка. Без учета ССТ взаимодействия это решение дается в виде уравнений Брейта-Раби [13,90]. Для системы из одного протона с $I = 1/2$ и одного электрона ($S = 1/2$) энергии переходов определяются соотношением

$$h\nu_{l,m} = \pm 1/2 \cdot a + 1/2 \cdot (g\mu_B - g\mu_l)B_0 + 1/2 [(g\mu_B + g\mu_l)^2 B_0^2 + a^2]^{1/2}. \quad (4.8)$$

Правила отбора для этих двух переходов следующие: $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_l = 0$.

Выражение (4.8) представляет собой энергию переходов, когда B_0 постоянно, а значит, и фиксировано расстояние между уровнями. Сканирование должно производиться частотой СВЧ излучения как при ДЭЯР измерениях. Однако во многих случаях частота излучения поддерживается постоянной, а сканируется напряженность магнитного поля. Если $A_0^2 \ll (g\mu_B + g\mu_l)^2 B_0^2 / h^2$ (где A_0 — константа СТ взаимодействия, равная разности частот переходов в выражении (4.8), $A_0 = \nu_m - \nu_l = a/h$), получается приближенное решение в виде

$$B_{l,m} = h/4g\mu_B \cdot (2\nu_0 \pm A_0 + \sqrt{4\nu_0^2 \pm 4A_0\nu_0^2 - 3A_0^2}), \quad (4.9)$$

где $B_{l,m}$ — два значения резонансного поля для водородного дублета, ν_0 — фиксированная частота микроволнового излучения.

ССТ взаимодействие с ядрами окружающих ионов для H_1^0 -центров имеет тоже довольно ощутимое влияние на положение центров групп линий ССТ структуры. Учет возмущений второго порядка [200, 225, 288] приводит к равному сдвигу центров обеих групп линий для $VO_0 | | < 100 >$. Корректированная величина g -фактора может быть получена из уравнения

$$g_k = g_m \{ 1 - \langle 1/2 \sum_j (A_j/B_0)^2 [I_j(I_j + 1) - M_j^2] \rangle_{cp} \}, \quad (4.10)$$

где B_0 — напряженность магнитного поля в центре спектра, A_j — эффективная константа ССТ взаимодействия с ядром j , включающая изотропную и анизотропную части (в единицах напряженности магнитного поля), I_j — ядерный спин ядра j , ΣM_j — компонента суммарного ядерного спина (имеет значения от $-n \cdot I$ до $+n \cdot I$, где n — количество эквивалентных ядер), g_m — измеренное значение g -фактора, g_k — скорректированное значение g -фактора. Для центральных линий ССТ структуры H_1^0 -центра $\Sigma M_j = 0$. Сумма пробегает по всем эквивалентным ядрам для комбинаций $\Sigma M_j = 0$. Далее все выражение усредняет-

ся, т.е. вся сумма делится на количество возможных комбинаций с $\Sigma M_j = 0$. Корреляция второго порядка приводит к уменьшению величины g-фактора. Наибольшая величина поправки на ССТ взаимодействие получена для NaBr $\Delta g = -55 \cdot 10^{-4}$. В ранних работах поправки второго порядка на ССТ взаимодействие сделаны не были [203, 204], а определены в более поздних работах Шпетом [311].

4.1.2. Исследование H_i^0 -центров с помощью методов ЭПР и ДЭЯР

Наиболее полную информацию об основном состоянии примесного центра можно получить с помощью ЭПР и ДЭЯР измерений. Исследования Делбега с соавторами [112] на кристаллах KCl, активированных водородом, были первой работой по изучению атомов водорода в щелочно-галогидных кристаллах методом ЭПР. Авторы наблюдали дублетный спектр ЭПР без разрешенной суперсверхтонкой структуры, который был приписан атому водорода в междоузельной позиции. Действительность этой модели подтверждена Керкгофом [204]. Им была получена и объяснена хорошо разрешенная ССТ структура. Следующим шагом была работа Шпета [304], которому с помощью ДЭЯР удалось получить константы ССТ взаимодействия с ядрами металла первой сферы и с ядрами других координационных сфер. В настоящее время уже накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по исследованию атомов водорода в щелочно-галогидных кристаллах методами ЭПР и ДЭЯР, который отражен в ряде обзоров [50, 252-255, 307-309].

Спектр ЭПР H_i^0 -центров в ЩГК представляет собой дублет, обусловленный сверхтонким взаимодействием электрона с собственным ядром (с ядерным спином $I=1/2$) и константой СТ структуры, приблизительно равной константе свободного атома водорода (табл. 4.1). Этот факт указывает, что основное состояние водородного центра очень похоже на $1s$ -состояние свободного атома водорода, а взаимодействие с решеткой мало. Константы СТ и ССТ взаимодействия U_2 -центров в галоидах щелочных металлов не зависят от температуры, в то время как во фторидах щелочно-земельных металлов изменяются с температурой. В таблице для последних результаты даны для комнатной температуры. Приводятся также параметры СТ взаимодействия для изотопов водорода в свободном состоянии.

Хорошо разрешенную ССТ структуру в спектрах ЭПР атомов водорода в ЩГК получают только для H_i^0 -центров. В большинстве ЩГК с решеткой типа NaCl ССТ структура обусловлена взаимодействием неспаренного электрона водорода с четырьмя соседними ядрами галоида, но, за исключением фторидов, отсутствует в спектрах ЭПР ССТ структура, обусловленная взаимодействием с ядрами металла, которые по отношению к водороду занимают эквивалентную ионам галоида позицию.

Основной вывод из экспериментальных результатов по ЭПР заключается в том, что распределение электронной плотности неспарен-

Таблица 4.1. g-фактор и константы СТ взаимодействия с протоном U₂-центров

Кристалл	a/h, МГц	$\Delta g \cdot 10^{-4}$	g	Источник
KI	1285,3	+221	2,0244	173
CsBr	1210			84
RbBr	1348,9	+52,3	2,0075	311
KBr	1336,9	+38,9	2,0062	311
NaBr	1302,6	+16,5	2,00397	311
CsCl	1252			84
RbCl	1383,8	+14,6	2,0037	311
KCl	1377,6	+7,0	2,0030	311
NaCl	1352,6	+1,3	2,0024	311
RbF	1634,5	-1,9±5	2,00213	188
KF	1487,9	-2,8±1,8	2,00204	311
NaF	1501,1	-2,5±5	2,00207	188
BaClF	1338,0			335
SrClF	1290,0			335
CaF ₂	1460,3	-0,6	2,00226	167
SrF ₂	1440,94	+5,4	2,00286	109
BaF ₂	1424,5	0	2,00232	109
KCl(D)	211,99	+7,0	2,0030	306
CaF ₂ (D)	224,92	+1,01	2,00242	167
H	1420,40	-0,63	2,002256	257
D	218,26			13
T	1516,70			257

Примечание. Для фторидов щелочно-земельных металлов результаты даны для T=300 К.

ного электрона на ближайших соседях довольно анизотропно, что является неожиданным из-за сферической симметрии 1s-волновой функции атома водорода. И эта анизотропия простирается на последующие координационные сферы. Электронная плотность связана с изотропными константами ССТ взаимодействия соотношением (4.3).

В спектре ЭПР H_i⁰-центров в кристаллах RbCl [311] наблюдается дублет без разрешенной ССТ структуры (рис. 4.2). Неоднородное уширение линий обусловлено ССТ взаимодействием с ионами ближайшего окружения. Константы взаимодействия с ионами металла и галоида близки. ССТ взаимодействие с четырьмя ближайшими галоидами хо-

рошо разрешается в спектрах ЭПР H_i⁰-центров в кристаллах NaCl, KCl, NaBr, KBr, RbBr и KI. При ориентации внешнего магнитного поля B₀ || <100> в хлоридах и бромидов каждая линия дублета расщепляется на 13 линий (основные изотопы Cl, Br имеют ядерный спин 3/2). В хлоридах две группы линий хорошо отделены друг от друга (рис. 4.3, ЭПР спектр H_i⁰-центров

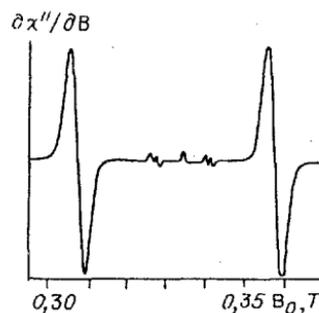


Рис. 4.2. Спектр ЭПР H_i⁰-центров в RbCl [311]. B₀ || <100>, T=82 К, ν₀=9380 МГц.

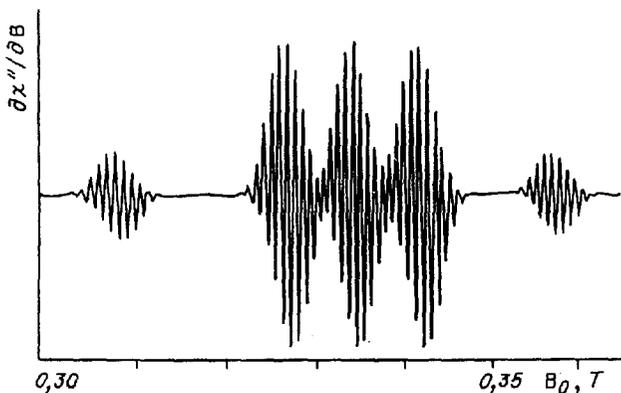


Рис. 4.3. Спектр ЭПР H_1^0 - и D_1^0 -центров в KI [306].
 $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $T = 77$ К, $\nu_0 = 9380$ МГц.

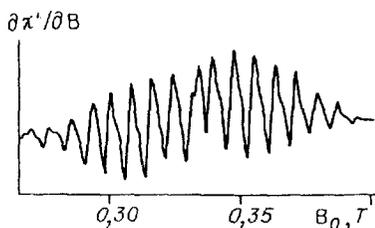
в KI). В бромиде ССТ взаимодействие с галоидами довольно велико, так что обе компоненты дублета накладываются друг на друга. Наибольшее перекрытие наблюдается в кристаллах NaBr (рис. 4.4).

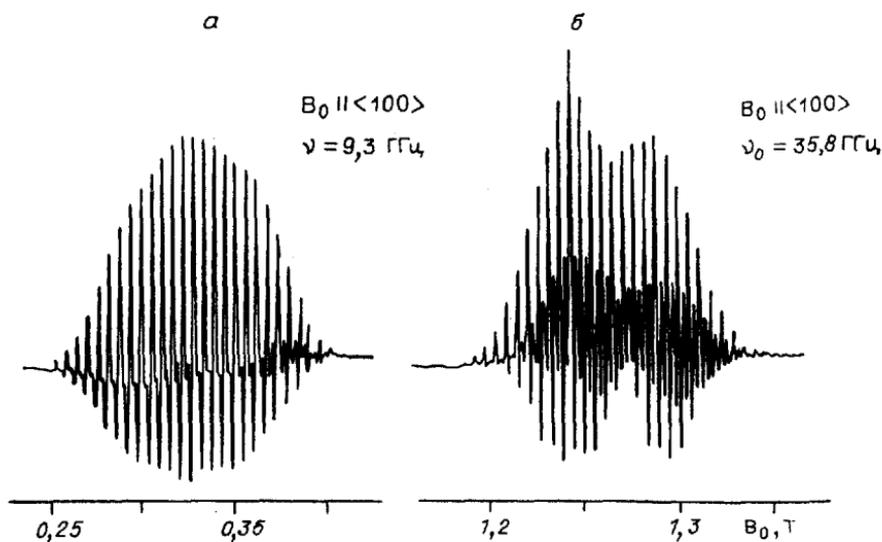
После обесцвечивания ультрафиолетовым светом при 32 К кристаллов KI , активированных SH^- или SeH^- , наблюдается ЭПР сигнал от H_1^0 -центров [173]. На рис. 4.5 показан спектр ЭПР H_1^0 -центров в кристаллах KI для двух значений частот СВЧ излучения — 9,3 и 35,8 ГГц. Ядерный спин йода $I = 5/2$ и каждая полоса дублета должна расщепляться на 21 линию при ориентации внешнего магнитного поля $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$. Однако, как и для бромидов, наблюдается перекрытие дублетных полос за счет сильного ССТ взаимодействия. Частично они разделяются только при использовании К-диапазона ($\nu_0 = 35,8$ ГГц). В спектре кроме линий ССТ структуры наблюдаются линии, связанные с "запрещенными" переходами (для которых $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = \pm 1$). "Запрещенные" переходы наблюдаются в случае, когда магнитное поле, возникающее в центре ядра вследствие электронно-ядерного ССТ взаимодействия, сравнимо с внешним магнитным полем [13]. При этом оси квантования для ядер при $M_S = +1/2$ и $-1/2$ не совпадают, и в спектре ЭПР появляются сателлитные линии. С увеличением напряженности внешнего магнитного поля интенсивность "запрещенных" переходов увеличивается. Особенно отчетливо это видно при использовании двух диапазонов — X и К (см. рис. 4.5, а, б). Ранее "запрещенные" переходы наблюдались при изучении H_1^0 -центров в кристаллах CaF_2 [167].

Во фторидах натрия, калия и рубидия наблюдается ССТ структура, обусловленная взаимодействием не-

Рис. 4.4. Спектр ЭПР H_1^0 -центров в NaBr [311].

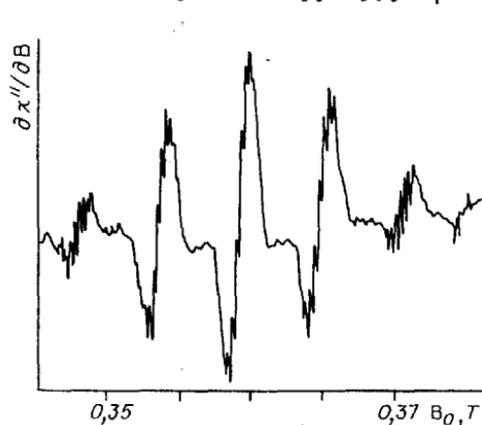
$B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $T = 55$ К, $\nu_0 = 9380$ МГц.





Р и с. 4.5. Спектры ЭПР Ni^{2+} -центров в KI [173].
 $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $T=32 \text{ K}$, $\nu_0=9380 \text{ МГц}$ (а), $\nu_0=35800 \text{ МГц}$ (б).

спаренного электрона Ni_i^0 -центра с ядрами ближайших металлов [188, 311]. На рис.4.6 показана высокопольная группа линий ЭПР спектра Ni_i^0 -центров в кристаллах KF для $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$. Поскольку $I_F=1/2$, наблюдается пять линий ССТ структуры с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1, обусловленных взаимодействием с четырьмя эквивалентными ядрами фтора. Вследствие взаимодействия с ядрами калия ($I_K=3/2$) происходит дальнейшее расщепление каждой линии на 13 частично разрешенных линий. Наиболее хорошо ССТ структура, обусловленная взаимодействием как с ядрами металла, так и ядрами галоида, наблюдается в кристаллах фтористого натрия [188]. Анализ спектров ЭПР в щелочно-галоидных кристаллах с решеткой типа NaCl однозначно подтверждает структуру Ni_i^0 -центра, изображенную на рис. 4.1.



ДЭЯР. Структура Ni_i^0 -центров была подтверждена и последующими измерениями спектров двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Они позволили с большой точностью определить константы ССТ взаимодействия не только с ядрами ближайших га-

Р и с. 4.6. ССТ структура высокопольной компоненты дублета в спектре ЭПР Ni_i^0 -центров в KF [311].
 $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $T=55 \text{ K}$, $\nu_0=9380 \text{ МГц}$.

лоидов, но и с ядрами соседних щелочных ионов и даже ионов следующих координационных сфер.

В настоящее время при измерении ДЭЯР разрешается ССТ взаимодействие электрона H_i^0 -центра с ядрами металла и галоида первой и второй и ядрами галоида третьей сфер. Для ДЭЯР исследований требуется концентрация центров на 2-3 порядка выше, чем при регистрации ЭПР, поэтому эти измерения выполнены для меньшего количества кристаллов - KCl [304, 305], RbCl [223], NaCl, KBr [311] и KI [325].

Как уже сказано выше, наиболее неожиданным результатом ДЭЯР оказалось очень слабое взаимодействие H_i^0 -центров с ядрами соседних ионов металла. В кристаллах KCl по сравнению с сильным и проявляющимся даже в спектрах обычного парамагнитного резонанса взаимодействием с ядрами хлора это взаимодействие в 24 раза слабее. Приняв во внимание, что магнитный момент ядра ^{39}K почти в 2 раза меньше магнитного момента ядер хлора, получаем, что электронная плотность на ядре иона Cl в 12 раз больше, чем на ядре иона K. Другой особенностью, которая обнаружилась при изучении спектров ДЭЯР, является ошутимая электронная плотность на ядрах металла, расположенных во второй сфере. В кристаллах KBr она даже больше, чем для первой сферы металла.

Измеренные величины констант ССТ и квадрупольного взаимодействия электрона H_i^0 -центра в ряде щелочно-галоидных кристаллов представлены в табл. 4.2-4.4.

Проследить за изменением ССТ взаимодействия в ряду щелочно-галоидных кристаллов с общим катионом можно только для галоидов калия (в KCl, KBr и KI проведены ДЭЯР измерения, в KF наблюдается ССТ структура от ядер калия в спектрах ЭПР). В ряду KF, KCl, KBr

Т а б л и ц а 4.2. ССТ и квадрупольные константы взаимодействия с ядрами первой сферы U_2 -центров, МГц

Кристалл	Ядра галоида			Ядра металла			Источник
	a/h	b/h	3q/h	a/h	b/h	3q/h	
NaF	340	96		21	11,2		188
KF	137,1	54,6	0	7,54	1,50		311
RbF	90	41		33,1	5,6		188
NaCl	44,7	9,8		1,00	1,73	0	311
KCl(H)	23,74	6,71	-0,174	0,983	0,457	+0,045	311
KCl(D)	23,13	6,64	-0,172	0,844	0,443	+0,050	306
RbCl	17,34	5,47	-0,15	18,25	6,76	-0,27	311
NaBr	200	50		15			311
KBr	118,5	37,4		0,113	0,21	0,01	311
RbBr	87,9	30,9		12			311
KI	148,1	46,6		0,656	-0,119	0,030	173 325
BaClF	36,0	10,0					335
SrClF	44,8	14,8					335

Таблица 4.3. ССТ и квадрупольные константы взаимодействия U_2 -центров с ядрами второй сферы, МГц

Кристалл	Ядро	a/h	b/h	b'/h	3q/h	3q'/h	Источник
NaCl	^{23}Na	0,62	0,21	0	0,075	0	311
KCl	^{39}K	0,123	0,032	0,010	0,040	0	311
RbCl	^{87}Rb	1,428	0,271	0,088	0,137	0,045	311
KBr	^{39}K	0,160	0,033	0	0,029	0	311
KI	^{39}K	0,163	0,032	0,008	0,017	0,006	325
KCl	^{35}Cl	0,01	0,05				311
RbCl	^{35}Cl	0,07	0,05		0,02		311
KBr	^{79}Br	0,2	0,15				311
KI	^{127}I	0,270	0,092	0,015	0,04		325

Таблица 4.4. ССТ и квадрупольные константы U_2 -центров с ядрами третьей сферы, МГц

Кристалл	Ядро	a/h	b/h	b'/h	3q/h	3q'/h	Источник
KCl	^{35}Cl	0,00	0,06		0,025		311
RbCl	^{35}Cl	0,06	0,02		0,02		311
RbCl	^{87}Rb	0,17	0,1		0,05		311
KBr	^{79}Br	0,38	0,17	0	0		311
KI	^{127}I	0,850	0,263	0,013	0,213	0,147	325

электронная плотность на ионе K^+ уменьшается почти на два порядка (см. табл. 4.2) и становится близкой нулю в кристаллах KBr. При дальнейшем переходе к KI изотропная константа ССТ взаимодействия с ядрами калия увеличивается опять, хотя ядро калия еще дальше отдалается от протона. С увеличением ионного радиуса галоида наблюдается постоянное увеличение $a(\text{K}^+)$.

Попытки объяснения низкой электронной плотности на ядрах металла сделаны Шпетом [310, 311] для щелочно-галоидных кристаллов и Холлом и Шумахером [167] для фторидов щелочно-земельных металлов. Электронная плотность на металле, по их мнению, зависит от двух слагаемых: 1) прямое смешивание 1s-орбиталей водорода и s-орбиталей калия, 2) так называемое "непрямое" смешивание орбиталей атома водорода, галоида и металла, в результате которого происходит перенос заряда от атома водорода через ближайший галоид на ион металла с противоположным знаком. Поэтому анизотропия электронного распределения определяется в основном соотношением между размерами ионов галоида и металла. Объяснение сделано на основе похожего эффекта, наблюдаемого в антиферромагнетиках.

С увеличением постоянной решетки (или размеров галоида) прямое смешивание с орбиталями калия уменьшается, в то время как "непрямое" изменяется незначительно. В результате такой компенсации в кристаллах KBr $a(\text{K}^+)$ близко нулю. При переходе к кристаллам KI происходит дальнейшее уменьшение перекрытия 1s-орбиталей водорода с s-орбиталями калия, так что "непрямое" смешивание уже не только компенсирует, но и превышает величину прямого смешивания. В результате константа $a(\text{K}^+)$ в KI снова увеличивается [325].

Анализ спектров ДЭЯР показывает наличие квадрупольного взаимодействия, которое обусловлено градиентом электрического поля в узлах ионов ближайшего окружения. Качественно для КСl показано [304], что некомпенсированное электрическое поле возникает за счет небольшого возмущения решетки вокруг атома водорода.

D_i^0 -центры. Междоузельные атомы дейтерия изучены только в двух кристаллах щелочных галоидов: КСl [306] и RbCl [189]. Впервые ЭПР спектр D_i^0 -центров получен Хаусманом в кристаллах КСl [171]. Шпет [306] провел, кроме того, измерения ДЭЯР и сравнение ССТ взаимодействия H_i^0 - и D_i^0 -центров. Спектр ДЭЯР D_i^0 -центров можно было получить только при температурах ниже 60 К, в то время как такие же спектры для H_i^0 -центров хорошо регистрировались уже при температуре жидкого азота. При этом в равных концентрациях сигнал от D_i^0 -центров был заметно слабее.

Спектр ЭПР D_i^0 -центров в кристаллах КСl для $V_0 || <100>$ показан на рис. 4.3. Две внешние группы линий обусловлены H_i^0 -центрами (ядерный спин водорода $I_H = 1/2$), три внутренние группы линий — результат СТ взаимодействия электрона с ядром дейтерия в D_i^0 -центрах ($I_D = 1$). Расщепление каждой широкой полосы на 13 равноотстоящих линий обусловлено (как и в случае H_i^0 -центров) ССТ взаимодействием с ядрами четырех ближайших хлоров с ядерным спином $3/2$. Электронная плотность на протоне и дейтерии почти одинакова:

$$\psi_H^2(0)/\psi_D^2(0) = a(H)g_I(D)/a(D)g_I(H) = 0,9974.$$

Небольшое увеличение спиновой плотности на ядрах дейтерия обусловлено уменьшением динамического вклада в ССТ взаимодействие. Это происходит из-за большей массы дейтерия по сравнению с водородом, что в конечном счете приводит к уменьшению ковалентности. Спектры ДЭЯР D_i^0 -центров очень похожи на те, что получены для H_i^0 -центров. Константы ССТ и квадрупольного взаимодействия с ближайшими ионами первой сферы даны в табл. 4.2. Основная ось тензора ССТ и квадрупольного взаимодействия лежит в направлении $<111>$.

ССТ константы для D_i^0 -центров меньше, чем соответствующие константы для водорода, что указывает на влияние локальных колебаний на взаимодействие электрона с ближайшим окружением. Это влияние в большей степени сказывается на изотропной части, чем на анизотропной, и значительно больше для ядер калия, чем хлора. Сильное уменьшение $a_K(D)$ для дейтерия ($a_K(H)/a_K(D) = 1,165$) указывает на то, что большая часть изотропной константы ССТ взаимодействия обусловлена локальными колебаниями атома водорода, т.е. динамической частью [187, 189, 306]. Квадрупольное взаимодействие в пределах ошибки измерений не изменяется для ядер хлора, в то время как увеличивается для ядер калия.

LiF. Спектры ЭПР H_1^0 -центров получены во многих щелочно-галлоидных кристаллах. И как в ряде других случаев исключение составляют кристаллы фтористого лития, хотя имеется достаточно большое количество работ по исследованию атомов водорода в этих кристаллах методом ЭПР [6-8, 22, 24, 60, 61]. Однако нет надежных результатов, которые естественным образом объяснили бы различия атомарных водородных центров в LiF от этих центров в других щелочно-галлоидных кристаллах.

Использование обычной методики для получения H_1^0 -центров, ВУФ обесцвечиванием дейтериевой лампой при низких температурах кристаллов LiF-OH⁻, не дало ожидаемых результатов [188]. После обесцвечивания наблюдался дублетный спектр ЭПР с g-фактором около 2,0, константой СТ расщепления $a = 502 \cdot 10^{-4}$ Т и полушириной линии $10 \cdot 10^{-4}$ Т. Константу СТ (ССТ) взаимодействия a используют как в энергетических единицах (например, формула (4.3)), так и в единицах напряженности магнитного поля как расщепление между линиями СТ (ССТ) структуры. Если после значения a указывается в каких единицах она измерена, путаницы обычно не возникает.

При рассмотрении ССТ взаимодействия электрона H_1^0 -центра с ядрами фтора в ряду щелочных фторидов RbF, KF и NaF ожидается, что взаимодействие с ядрами фтора в кристаллах LiF будет больше, чем во фтористом натрии. Наблюдаемая полуширина 1 мТ на два порядка меньше величины, которая ожидается для H_1^0 -центров в LiF. По мнению авторов, даже если допустить сильное искажение решетки вокруг междоузельного атома водорода, трудно объяснить такое слабое ССТ взаимодействие. Для атомов водорода в катионном узле также ожидается большая полуширина. Вследствие этого наблюдаемый спектр ЭПР был приписан атому водорода в анионной вакансии [188].

Полуширина линий ЭПР атомов водорода и трития, полученных в кристаллах фтористого лития γ - или нейтронным облучением, имеет небольшую величину, что, по-видимому, указывает на нахождение водорода в полостях кристалла, превышающих размеры анионной вакансии, которые создаются радиационным облучением или пластической деформацией [116]. В кристаллах LiCl [320] нейтронное облучение при 20 К создает атомарные и тритиевые центры также с малой полушириной линий ЭПР.

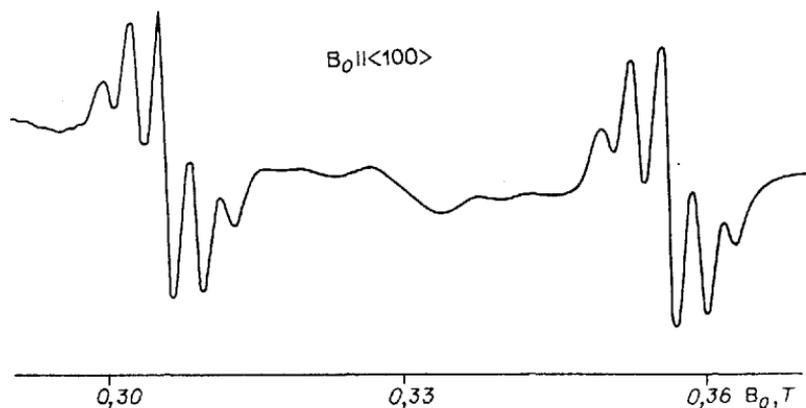
В отношении кристаллов фтористого лития у исследователей сложилось такое представление, что обычные методы получения атомарных водородных центров H_1^0 , H_α^0 и H_c^0 в кристаллах LiF-H⁻ и LiF-OH⁻ - ВУФ обесцвечиванием или рентгеновским облучением при низких температурах не дают результатов [197]. Поэтому внимание было обращено на облучение кристаллов нейтронами, что в других щелочно-галлоидных кристаллах не использовалось. Облучение "чистых" кристаллов LiF нейтронами при 80 К приводило к образованию тритиевых атомарных центров в соответствии с ядерной реакцией ${}^7_3\text{Li}(n, \alpha) {}^4_2\text{T}$ [96, 201, 202, 269]. Попытка получить междоузельные атомы водорода нейтронным облучением при низкой темпе-

ратуре в кристаллах, активированных OH^- ионами, не дала результатов, хотя U-центры при последующем отжиге и образуются [196].

Окончательно разочаровавшись в возможности использования обычных способов получения междоузельных атомов водорода в кристаллах фтористого лития, Камикава [197] проделал совершенно необычный эксперимент и получил довольно интересные результаты. Кристаллы фтористого лития, активированные гидроксидом, облучались нейтронами в температурном диапазоне 70–273 К. Затем образцы отжигались при 400 °С в течение 30 мин. После отжига кристаллы были слегка коричневого цвета и не давали ЭПР сигнала. Спектр ЭПР регистрировался в этих кристаллах после последующего хранения их при комнатной температуре в течение пяти лет. В спектре наблюдались сигналы от трех парамагнитных центров: 1) центральная группа линий неизвестной природы с анизотропной структурой наблюдается и при обычном радиационном окрашивании кристаллов LiF-OH^- , 2) водородный дублет с узкими линиями, обусловленный, по-видимому, H_α^0 -центрами, 3) дублет с расщеплением между линиями около $500 \cdot 10^{-4}$ Т и с разрешенной структурой.

Это, по-видимому, был первый спектр ЭПР атомарного водорода в кристаллах фтористого лития, который имел разрешенную ССТ структуру. Анализ спектра привел автора к заключению о его связи с междоузельным атомом водорода. Наилучшее разрешение наблюдалось при $\text{V}_0 || <100>$, что характерно для спектров ЭПР H_i^0 -центров в других щелочно-галогидных кристаллах. ССТ структура состояла из пяти линий ($\text{V}_0 || <100>$) с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1, что объясняется взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными ядрами фтора ($I_F=1/2$). Структура спектра при $\text{V}_0 || <110>$ также соответствовала междоузельному положению атомарного водорода. Слабое ССТ взаимодействие Камикава [197], как и в случае тритиевых центров [96], объяснил сильным искажением решетки вокруг атома водорода. Оценка констант ССТ взаимодействия при смещении ближайших ионов фтора от водорода на 20 % дала удовлетворительные результаты.

В спектре ЭПР кристаллов LiF , активированных водородом ($10^{17} - 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³) и предварительно облученных рентгеновским излучением при 80 К, наблюдается изотропный дублетный спектр с константой СТ расщепления $518 \cdot 10^{-4}$ Т и полушириной $45 \cdot 10^{-4}$ Т, что указывает на присутствие атомарного водорода [22]. Авторы связали этот спектр с атомарным водородом, находящимся в междоузлии (H_i^0 -центры). Нагрев до 110 К приводит к разрушению этих центров и температура их отжига близка к температуре подвижности H_i^0 -центров в других щелочно-галогидных кристаллах. Отжиг ЭПР сигнала центров хорошо коррелирует с термическим обесцвечиванием полос поглощения с максимумами 3,5 и 2,4 эВ, которые также были приписаны поглощению H_i^0 -центров. Как и в рассмотренных выше случаях, эти результаты сильно отличаются от данных, полученных в

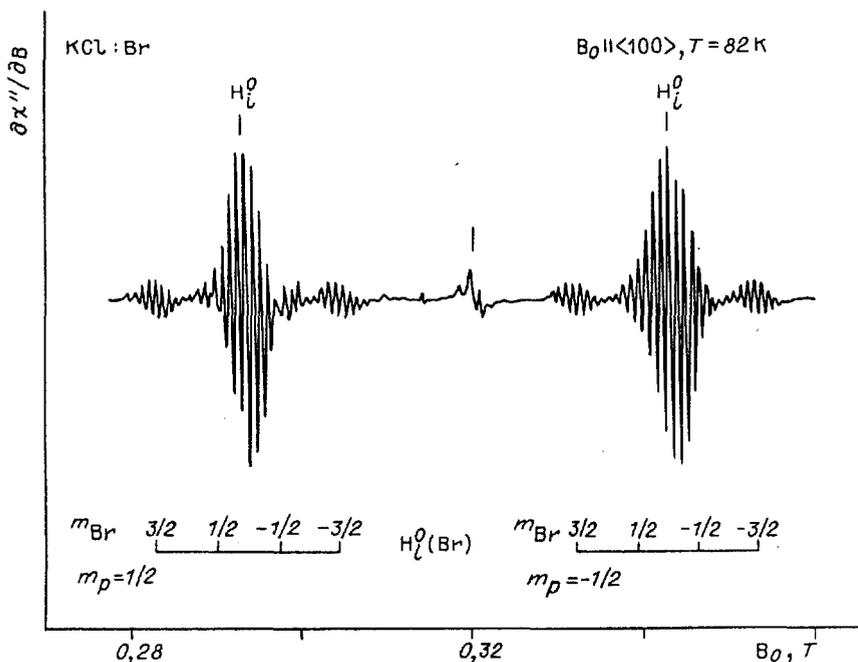


Р и с. 4.7. Спектры ЭПР $H_{10}^0(\text{Mg})$ -центров в LiF-N^- , Mg.
 $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $T=295$ К, $\nu_0=9350$ МГц.

щелочных фторидах, и от того, что следует ожидать для H_i^0 -центров в кристаллах фтористого лития.

В кристаллах LiF-N^- , дополнительно активированных магнием, облучение рентгеновским излучением при 80 К приводит к образованию H_i^0 -центров, имеющих спектр ЭПР, как в случае, рассмотренном выше [24]. Последующий отжиг при температурах выше 110 К приводит к образованию атомарных центров, спектр ЭПР которых наблюдал Камикава [197] (рис.4.7). Центры стабильны при комнатной температуре и разрушаются около 180 °С. При комнатной температуре в спектре наблюдается хорошо разрешенная ССТ структура из пяти линий, которая при охлаждении до 80 К исчезает. Это происходит благодаря легкому насыщению сигнала ЭПР, при значительном уменьшении мощности СВЧ излучения наблюдается такая же ССТ структура, что и при комнатной температуре. Следовательно, атомарные центры водорода, которые наблюдал Камикава [197], — стабилизированные магнием междоузельные атомы водорода — $H_i^0(\text{Mg})$ -центры. Примесь магния — основная неконтролируемая примесь в кристаллах фтористого лития. При определенных условиях возможно получение $H_i^0(\text{Mg})$ -центров в "чистых" кристаллах LiF-OH^- , что и наблюдал Камикава [197]. В кристаллах, активированных водородом, H_a^- -ионы служат эффективными ловушками для двухвалентных катионов [94].

В галоидах лития междоузельная сфера имеет диаметр около 0,82 Å, размеры атома водорода 1,06 Å [52] превышают ее. В других галогенидах щелочных металлов междоузельная сфера имеет размеры большие, чем ионный диаметр атома водорода ($\text{Na} \sim 1,27$ Å, $\text{K} \sim 1,83$ Å, $\text{Rb} \sim 2,0$ Å). По-видимому, не следует ожидать в кристаллах фтористого лития для H_i^0 -центров результатов, близких к полученным во фторидах щелочных металлов RbF , KF и NaF [188]. В LiF



Р и с. 4.8. Спектр ЭПР $H_1^0(\text{Br})$ -центров в $\text{KCl}-\text{Br}^-$ [294].
 $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $T = 82$ К, $\nu_0 = 8990$ МГц.

искажение решетки вокруг междоузельного атома водорода, возможно, играет решающую роль. Однако необходимо дальнейшее экспериментальное и теоретическое изучение этих центров в галоидах лития.

Смешанная конфигурация. Изучение ЭПР H_1^0 -центров в "смешанной" конфигурации, в которой один из четырех основных анионов заменен более тяжелым галоидом (для хлоридов — Br или I , для бромидов — I), было проведено на кристаллах $\text{KCl}-\text{Br}^-$, $\text{KCl}-\text{I}^-$, $\text{RbCl}-\text{Br}^-$, $\text{RbCl}-\text{I}^-$ [11, 294].

После оптического обесцвечивания OH^- -центров при низких температурах в щелочно-галоидных кристаллах, активированных дополнительно более тяжелым галоидом, образуются в основном обычные, невозмущенные H_1^0 -центры и только небольшое количество междоузельных атомов водорода в "смешанной" конфигурации. Если затем отжечь кристаллы при температуре, близкой к температуре диффузии H_1^0 -центров, то 60 % междоузельного водорода в $\text{KCl}-\text{Br}^-$ и 80 % в $\text{KCl}-\text{I}^-$ преобразуются в возмущенные H_1^0 -центры. Последние более термически стабильны. Для того чтобы избежать образования H_1^0 -центров, в которых замещены два и более анионов, концентрация примесного галоида должна быть не более $2 \cdot 10^{-2}$ моль долей.

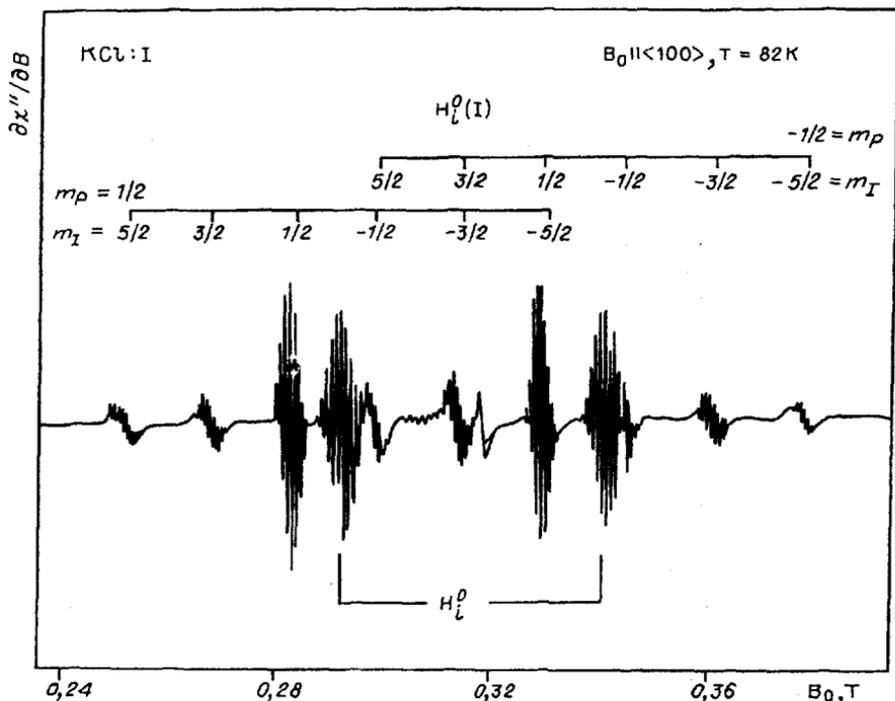


Рис. 4.9. Спектр ЭПР $H_1^0(I)$ -центров в $KCl-I$ [294].
 $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, $T = 82$ К, $\nu_0 = 8990$ МГц.

В кристаллах $KCl-Br^-$, $KCl-I^-$ и $RbCl-Br^-$ полностью избавиться от сигнала невозмущенных H_1^0 -центров не удалось. К дублету, обусловленному обычными атомами водорода в междоузлии, добавлялся четверть линий в кристаллах, активированных бромом ($I_{Br} = 3/2$) и секстет при добавлении иода ($I_I = 5/2$) с большим расщеплением, чем от взаимодействия с ядрами хлора. Следовательно, в спектрах ЭПР возмущенных H_1^0 -центров наблюдается более сильное ССТ взаимодействие электрона с примесными ядрами галоида.

В кристаллах KCl для $H_1^0(Br)$ -центров (рис. 4.8) и $H_1^0(I)$ -центров (рис. 4.9) помимо расщепления, вызванного взаимодействием с примесным анионом, четко проявляется структура, создаваемая взаимодействием с ядрами соседних трех ионов хлора. Наблюдается структура из десяти линий ($2 \cdot (3 \cdot I_{Cl}) + 1 = 10$). В кристаллах $RbCl$ в ЭПР спектрах обоих центров $H_1^0(Br)$ (рис. 4.10) и $H_1^0(I)$ (рис. 4.11) проявляется только ССТ структура, обусловленная взаимодействием с ядром примесного галоида, и отсутствует ССТ структура (как и для невозмущенных H_1^0 -центров), вызванная взаимодействием с соседними ядрами хлора.

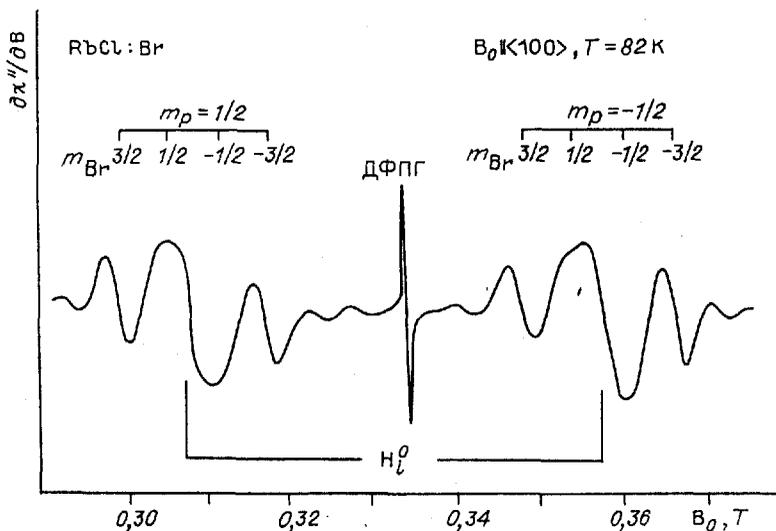


Рис. 4.10. Спектр ЭПР H₁⁰(Br)-центров в RbCl-Br⁻ [294].
B₀ || <100>, T=82 K, ν₀=9370 МГц.

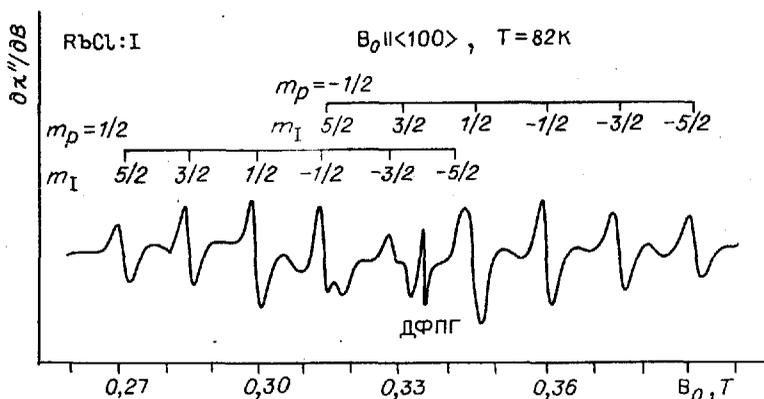


Рис. 4.11. Спектр ЭПР H₁⁰(I)-центров в RbCl-I⁻ [294].
B₀ || <100>, T=82 K, ν₀=9370 МГц.

Анализ спектров ЭПР показывает, что возмущенные H₁⁰-центры имеют такую же конфигурацию, что и невозмущенные (см.рис.4.1), только один из четырех анионов заменен более тяжелым примесным галоидом. Симметрия центра в этом случае понижается до C_{3v}. Спектры ЭПР описываются обычным спин-гамильтонианом (4.1), однако ССТ взаимодействие с примесными ядрами галоида велико и пользоваться уравнениями Брейта-Раби (4.8) и (4.9) нельзя. Параметры взаимодействия определялись численной диагонализацией гамильтонической матрицы.

Таблица 4.5. g-фактор и константы СТ и ССТ взаимодействия U₂-центров в "смешанной" конфигурации [294]

Параметры	KCl [311]	KCl-Br ⁻	KCl-I ⁻	RbCl [311]	RbCl-Br ⁻	RbCl-I ⁻
g		1,995	1,994	2,0037	2,001	1,993
	⊥	2,008	2,006		2,006	2,008
a _H , мТ	49,14	48,7	46,6	49,37	48,8	46,2
b _H , мТ		<0,1	<0,2		<0,1	<0,2
a _{Br,I} , мТ		6,6	15,6		5,6	14,7
b _{Br,I} , мТ		2,0	3,4		1,6	3,3
a _{Cl} , мТ	0,846	0,69	0,54	0,619		
b _{Cl} , мТ		0,239	0,25			

Параметры взаимодействия для возмущенных H_i⁰-центров даны в табл. 4.5. Для сравнения приведены результаты ЭПР и ДЭЯР измерений по невозмущенным междоузельным атомам водорода [311]. Как и ожидалось, вследствие понижения симметрии центра g-фактор становится анизотропным. Центр обладает аксиальной симметрией и достаточно указать две компоненты g-фактора. Параллельная компонента g_{||} меньше величины g-фактора свободного электрона, а перпендикулярная g_⊥ – больше. Заметно перераспределение электронной плотности – уменьшается изотропная константа ССТ взаимодействия с ядрами хлора за счет сильного взаимодействия с примесным галоидом. Взаимодействие с примесными галоидами более сильное с ядрами иода, чем с ядрами брома, что и ожидается в соответствии с величиной ионных радиусов.

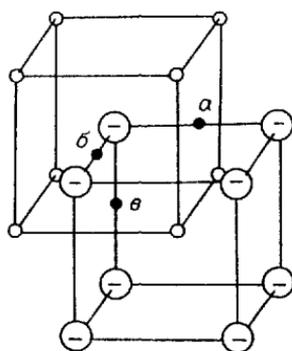
H_i⁰-центры в "смешанной" конфигурации, в которой один из четырех галоидов заменен более тяжелым примесным, можно отнести к слабо возмущенным H_i⁰-центрам. Структура их в основном остается неизменной, происходит только перераспределение электронной плотности за счет более сильного взаимодействия с примесным галоидом. В кристаллах KCl-Li исследованы с помощью ЭПР [293], ДЭЯР [177] и комбинационного рассеяния [142] сильно возмущенные

H_i⁰-центры, образующиеся путем захвата ионом лития подвижных междоузельных атомов водорода. В этом случае структура междоузельного центра (см. рис. 4.1) не сохраняется.

Галоиды цезия. В этих кристаллах, с объемноцентрированной кубической решеткой, возможны две позиции для междоузельных атомов водорода. Они приводят к (HX₄Y₂)⁻ или (HX₂Y₄)²⁺ окружению (где X

Рис. 4.12. Структура H_i⁰-центров в кристаллах типа CsCl [84].

a-b-возможные положения междоузельного атома водорода.



Р и с. 4.13. Спектр ЭПР H_1^0 -центров в CsCl при $\nu_0 = 9133,7$ МГц (а) и CsBr при $\nu_0 = 9134,7$ МГц (б). $T=26$ К [84].

– ион галоида, а Y – ион Cs^+). В обоих случаях междоузельный атом занимает октаэдрическую позицию. По аналогии с кристаллами типа NaCl предпочтительней казалась структура с четырьмя ионами галоида и двумя ионами цезия [164, 195]. Однако ЭПР и ДЭЯР измерениями однозначно установлена модель H_1^0 -центра в галоидах цезия, в которой атом расположен между двумя ионами галоида и четырьмя ионами цезия (рис. 4.12), т.е. реализуется структура с наименьшим расстоянием между атомом водорода и ионами галоидов [84]. Оценка констант ССТ взаимодействия с ядрами галоидов для первой модели дает величину на порядок меньшую, чем для второй.

Из рис. 4.12 видно, что возможны в общем случае три неэквивалентных положения (а, б, в) междоузельных атомов водорода по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Поэтому при $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$ и $B_0 \parallel \langle 110 \rangle$ спектр ЭПР представляет собой наложение сигналов от различных неэквивалентных положений атомов водорода, что ведет к его усложнению (рис. 4.13). Эквивалентными эти положения атома становятся при ориентации магнитного поля в направлении $\langle 111 \rangle$. При $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$ в кристаллах CsCl наблюдается ряд линий ССТ структуры с расщеплением порядка $14 \cdot 10^{-4}$ Т. Так как все параметры взаимодействия авторы получили из измерений ДЭЯР, то необходимости в детальном анализе спектра ЭПР не было и возникает неопределенность при интерпретации ССТ структуры. По видимому, в кристаллах CsCl наблюдаемая структура обусловлена взаимодействием с ядрами как хлора, так и цезия. Изотропная константа $a/h(Cl)$ только в два раза больше $a/h(Cs)$ (табл. 4.6).

ССТ структура в кристаллах CsBr обусловлена взаимодействием с двумя ядрами галоида и при $B_0 \parallel \langle 111 \rangle$ каждая линия дублета должна расщепляться на 7 линий ($I_{Br} = 3/2$). Сильное ССТ взаимодействие с ядрами брома приводит к анизотропии g-фактора и перекрытию компонент дублета. Данные ЭПР и ДЭЯР измерений представлены в табл. 4.6.

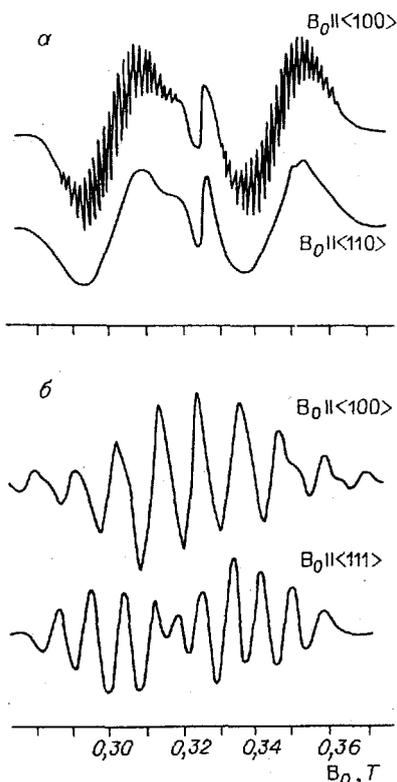


Таблица 4.6. g-фактор и константы (МГц) СТ и ССТ взаимодействия U₂-центров в кристаллах CsCl и CsBr [84]

Кристалл	g-фактор	Ядро	a/h	b/h	b'/h	3q/h
CsCl	g = 2,007	¹ H	1252			
		³⁵ Cs ^I	81,1	18,8		-1,0
		¹³³ Cs ^I	35,33	6,81		
		¹³³ Cs ^{II}	1,996	0,371	0,035	
CsBr	g _{II} = 1,994	¹ H	1210			
		⁷⁹ Br ^I	420	100		
	g _I = 2,028	¹³³ Cs ^I	22,21	4,44	0,39	
		¹³³ Cs ^{II}	3,128	0,539	0,060	

Изотропная константа СТ взаимодействия с протоном в галоидах цезия меньше по сравнению с кристаллами типа NaCl за счет более сильного ССТ взаимодействия с ядрами ближайших галоидов. Различия в величине ССТ взаимодействия, как будет видно из дальнейшего изложения, приводят к особенностям в поведении H_i⁰-центров при оптическом возбуждении.

4.1.3. Теория

В проблеме электронных состояний примесных центров атомы водорода являются модельной системой, так как имеют простейшую электронную структуру – 1s-электрон. Как отправную точку для описания атомарных водородных центров используют 1s-волновую функцию свободного атома водорода, а все отклонения от такого описания можно рассматривать как меру взаимодействия атома с окружающей решеткой. Полный ab initio теоретический анализ и в данном случае является сложной проблемой многих тел и в настоящее время не может быть решен.

Развитие теории основного состояния H_i⁰-центра представляет собой серию последовательных обобщений простой модели Мимурь и Уемуры [242], в которой 1s-волновая функция свободного атома водорода ортогонализировалась по отношению к орбиталам окружающих ионов. Ранее подобная модель была использована для описания F-центра Гуарри и Андрианом [50]. В своих расчетах Мимура и Уемура пренебрегали интегралами перекрытия между орбиталями ионных остовов. Основными несоответствиями между их теорией и экспериментом были следующие:

1. Эксперимент давал величину СТ взаимодействия для H_i⁰-центров меньшую, чем для свободного атома, по крайней мере в иодидах, бромидов и хлоридах. Теория предсказывала большую.

2. Волновая функция неспаренного электрона атома водорода, полученная ортогонализацией, не распространялась так сильно на анионы, как это наблюдалось в эксперименте.

3. Вычисленные величины констант диполь-дипольного взаимодействия между электроном водорода и ядрами ближайших анионов были малы по сравнению с экспериментальными значениями.

Использование модифицированных волновых функций атома водорода, в которых варьировались показатели экспонент волновой функции $1s$ -состояния, не давало заметных улучшений [282].

Следующий шаг в разработке модели был сделан Шпетом [304], который принял в расчет интегралы перекрывания между орбиталями ионов окружения. Значительно лучшие результаты получались, если эти орбитали выбирались ортогональными между собой. Для расчета использовались орбитали свободных ионов. Ортогонализация ионных остовов делалась с помощью метода симметричной ортогонализации Левдина, водородная орбиталь ортогонализировалась посредством процедуры Шмидта. Ортогонализация ионных остовов улучшила волновую функцию по пункту 2, однако пункты 1 и 3 не получили объяснения. Особенно существенным является невозможность объяснения пункта 1.

Для того чтобы получить разумные величины анизотропных констант ССТ взаимодействия, необходимо учесть слабое ковалентное взаимодействие. К основной конфигурации, состоящей из электрона атома водорода и заполненных оболочек ближайших ионов, добавляется конфигурация, в которой на водород переносится второй электрон с внешней p -оболочки ближайших галоидов [100–103, 310] и волновая функция описывается выражением

$$\Phi_{\text{H}}^1 = N/(1 + z\lambda^2)^{1/2} \left\{ \psi_{1s}^{\text{H}^0} - \sum_{i=X_{\text{mp}}^-} C_i \psi_i - \sum_{j=1}^z (\lambda/N + C_{\text{mp}}^{X_j^-}) \psi_{\text{mp}}^{X_j^-} \right\}, \quad (4.11)$$

где X_{mp}^- — соответствующая p -орбиталь галоида, z — количество ближайших галоидов, N — нормировочная постоянная, ψ_i — орбитали ионов, за исключением p -орбиталей, C_i — коэффициенты смешивания орбиталей, включающие интегралы перекрывания, λ — параметр ковалентности.

Параметры ковалентности определяются из экспериментальных данных, в случае H_i^0 -центров из анизотропных констант ССТ взаимодействия с ближайшими галоидами и имеют величину порядка 0,1.

Все предыдущие результаты получены с использованием статической модели распределения электронной плотности H_i^0 -центра. Однако небольшая масса водорода (а следовательно, большая амплитуда локальных колебаний) приводит к заметному влиянию их на ССТ взаимодействие. Частота локальных колебаний атома водорода порядка 10^3 с^{-1} , что много больше суперсверхтонких частот ($\sim 10^1 \text{ с}^{-1}$). Поэтому константы ССТ взаимодействия содержат динамический вклад, который является усредненным эффектом движения атома водорода. Впервые предположение о необходимости такого учета было высказано Мимурой и Уемурой [242], однако не было экспериментальных данных, с которыми можно было сравнить теоретические расчеты. Такая возможность появилась при изучении постоянных ССТ структуры водорода и дейтерия [189, 306] и вклад локальных колебаний оценен теоретически. Динамический вклад более сильный для изотропных постоянных, чем для анизотропных.

Прямое сравнение взаимодействия электрона H_1^0 -центра с ядрами различных галоидов первой сферы представляет определенную трудность, так как константа ССТ взаимодействия зависит от ядерного магнитного момента и детальной электронной структуры ионов. Прямое сравнение, однако, возможно отдельно в ряду хлоридов и бромидов. В обоих случаях изотропные константы уменьшаются с увеличением постоянной решетки. Качественно это объясняется просто. ССТ взаимодействии пропорционально интегралу перекрытия между $1s$ -орбиталью водорода и орбиталями окружающих галоидов. С увеличением постоянной решетки интеграл перекрытия уменьшается и поэтому уменьшается постоянная ССТ структуры.

g-фактор. Величины Δg (сдвиг g-фактора H_1^0 -центра относительно g-фактора свободного электрона $g_e = 2,0023$, $\Delta g = g - g_e$), а также константы СТ взаимодействия с протоном представлены в табл. 4.1. В величины g-фактора внесены поправки второго порядка на ССТ взаимодействие (4.10).

Сдвиг g-фактора относительно g-фактора свободного электрона небольшой и, за исключением фторидов, положительный [311]. Для фторидов смещение в отрицательную сторону незначительное и не превышает ошибки измерения [188].

Угловой момент электрона атома водорода в основном состоянии имеет только спиновую компоненту, поэтому g-фактор близок к g-фактору свободного электрона ($g_e = 2,0023$). Отклонение от этой величины связано с вкладом орбитального момента от возбужденных состояний за счет спин-орбитального взаимодействия [13, 50]. Определенная трудность в интерпретации отклонения g-фактора H_1^0 -центра происходит из-за того, что орбитальный вклад дают три типа возбужденных состояний: возбужденные состояния атома водорода, соответствующим образом ортогонализированные к ближайшим соседям, и два состояния, связанные с переносом заряда на ближайшие анионы и катионы [299, 328]. Взаимодействие с возбужденными состояниями ближайших ионов дает положительный сдвиг g-фактора [85], а с водородными возбужденными состояниями — отрицательный [310] и вследствие поляризации заметно превышающий сдвиг g-фактора свободного атома водорода (см. табл. 4.1).

Основной вклад орбитального момента дают возбужденные состояния, связанные с переносом заряда на анионы и водородные возбужденные уровни, за исключением фторидов и $RbCl$, в которых велико спин-орбитальное взаимодействие с катионом. Спин-орбитальное взаимодействие изменяется обратно пропорционально разности энергий основного и возбужденных состояний, и при выборе энергии переноса заряда на анионы в 1,33 раза больше наблюдаемой энергии оптического перехода получается относительно хорошее согласие с экспериментальными значениями g-фактора H_1^0 -центров [310].

Сверхтонкое взаимодействие. Величины констант СТ взаимодействия электрона H_1^0 -центра с собственным протоном несколько меньше, чем для свободного атома водорода, за исключением фтори-

дов. Наибольший отрицательный сдвиг в кристаллах с решеткой типа NaCl наблюдается в кристаллах KI и составляет 9,5%. В галоидах цезия сдвиг еще больше и в CsBr равен 15 % (см. табл. 4.1).

При ортогонализации водородной волновой функции происходит всегда увеличение постоянной СТ структуры H_i^0 -центра относительно свободного атома водорода. Для улучшения согласия с экспериментом приходилось учитывать ковалентное и вандерваальсово взаимодействия с ближайшими соседями, которые приводят к уменьшению спиновой плотности на протоне [310, 334, 335]. Анализ по многим центрам атомарного водорода в щелочно-галоидных кристаллах позволил установить, что параметр ковалентности приближенно дается выражением

$$\lambda \approx 0,5 \langle \psi_{1s}(H) | \psi_{mp}(X^-) \rangle, \quad (4.12)$$

где mp – соответствующая p -орбиталь иона галоида X^- . Оценка уменьшения константы СТ структуры Δ_p за счет вандерваальсова взаимодействия была сделана на основе классического диполь-дипольного взаимодействия:

$$\Delta_p = - \sum_i \epsilon_i (2/E_H + 1/(E_H + E_i)) a_p(H^0), \quad (4.13)$$

где $\epsilon_i = 3E_H E_i \kappa_H \kappa_i / 2(E_H + E_i) R_i^6 + 45E_H E_i \kappa_H \kappa_i / 8R_i^8 (\kappa_H E_H / (2E_H + E_i) + \kappa_i E_i / (E_H + 2E_i))$, κ_i и κ_H – поляризуемость, E_H и E_i – средние энергии оптического возбуждения водорода и i -иона, разделенных расстоянием R_i , $a_p(H^0)$ – константа СТ взаимодействия свободного атома водорода. Корреляция на вандерваальсово взаимодействие в ряду галоидов калия слабо зависит от аниона и уменьшение постоянной СТ взаимодействия хорошо коррелирует с увеличением ковалентности при переходе от KF к KBr [309] ($\lambda(KF) = 0,07$, $\lambda(KCl) = 0,09$, $\lambda(KBr) = 0,114$ [310]).

Для узельных атомов водорода заметно уменьшается ССТ взаимодействие с ближайшими ионами по сравнению с H_i^0 -центрами и наименьшую величину константа имеет для H_a^0 -центров. Уменьшение ССТ взаимодействия (а следовательно, и ковалентности) приводит к возрастанию спиновой плотности в ряду H_i^0 -, H_c^0 - и H_a^0 -центров.

4.2. ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА

4.2.1. Поглощение U_2 -центров

О возбужденном состоянии атомов водорода в щелочно-галоидных кристаллах известно значительно меньше, чем об основном, и понимание его структуры определяется пока качественным уровнем. Нет надежных результатов по оптическому изучению узельных атомов

водорода и поэтому практически исследование ограничивается междузельными атомами.

Поглощение H_1^0 -центров обусловлено переходами с переносом заряда, в которых р-электрон галоида переходит на атом водорода, образуя H_1^- -ион и оставляя дырку на четырех анионах. В работе [286] сделана попытка объяснить поглощение U_2 -центров как переход $1s \rightarrow 2p$ в атоме водорода, однако все экспериментальные исследования не согласуются с подобной моделью. Оптическое поглощение междузельных атомов водорода наблюдалось в большинстве галоидов щелочных металлов. Переходы на возбужденные уровни самого атома водорода не обнаружены.

Представления о процессе поглощения междузельными атомами водорода как о переносе электронов с окружающих ионов галоида на атом водорода сформулированы в работе [204]. Для расчета энергии оптических переходов H_1^0 -центров был применен цикл, предложенный Хильшем и Полем [204] и состоящий из следующих этапов:

1) удаление галоида из кристалла, для чего требуется энергия $\alpha e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$, где α – константа Маделунга; 2) отрыв электрона от иона галоида. Затраченная энергия определяется сродством к электрону атома галоида E ; 3) возвращение нейтрального атома галоида в анионный узел происходит без затрат энергии; 4) удаление нейтрального атома водорода из междуузлия также происходит без затрат энергии; 5) захват электрона атомом водорода осуществляется с выделением энергии, равной сродству электрона F ; 6) возвращение иона водорода в междуузлие по соседству с атомом галоида. Поскольку атом галоида в анионном узле решетки имеет эффективный положительный заряд, а ион водорода имеет отрицательный, то при сближении их от бесконечности до расстояния, равного половине большой диагонали куба решетки, выделяется энергия, равная $2e^2 / 4\sqrt{3}\pi\epsilon_0 r$. Общая энергия перехода равна сумме всех энергий:

$$h\nu = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} (\alpha - 2\sqrt{3}) + E - F. \quad (4.14)$$

Расчеты дают несколько завышенные значения энергий перехода [204]. Фишер показал [123], что в ряде кристаллов эта формула дает значения, превышающие экспериментальные более чем на электроновольт, и предположил, что расхождение связано с наличием небольшого заряда на атоме водорода. Поэтому в формулу (4.14) должны быть внесены поправки. Интуитивно ясно, что в грубом приближении следует расчетную энергию умножить на величину $(1-\Delta)$, где Δ – избыточный заряд на водороде. Более точные оценки дают выражение [123]

$$h\nu = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} [\alpha(1-\Delta) + (3/8\sqrt{2} - 2/\sqrt{3})(1-\Delta^2)] + (E-F)(1-\Delta). \quad (4.15)$$

Величины избыточного заряда на атоме водорода Δ , полученные из экспериментальных значений энергии переходов, постоянны в

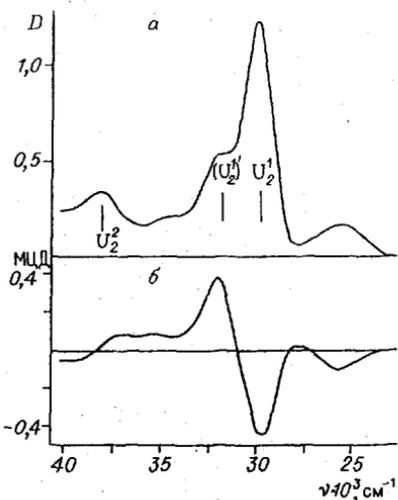


Рис. 4.15. Разностный спектр поглощения до и после оптического разрушения SH^- -центров при 4 К в кристаллах KI-SH^- (а). Спектр магнитно-циркулярного дихроизма — разность между измерениями поглощения лево- и правоциркулярно поляризованного света, распространяющегося параллельно направлению магнитного поля $B_0 = -7,92 \text{ Т}$ (б) [97].

обнаруженная предыдущими авторами, связана с атомом водорода в междоузельной позиции.

В большинстве щелочно-галлоидных кристаллов имеются две полосы поглощения U_2 -центров (U_2^1 и U_2^2), соответствующие переходам в различные возбужденные состояния. Эти полосы хорошо разрешены в бромидов и иодидах

[97, 123, 143, 194, 195]. В некоторых случаях U_2^1 -полоса поглощения также имеет структуру (табл.4.7). Первоначально предполагалось, что две основные полосы поглощения обусловлены спин-орбитальным расщеплением, в то время как структура U_2^2 -полосы поглощения связана с ян-теллеровским расщеплением [123, 194]. Позднее работами по магнитно-циркулярному дихроизму [97, 143, 195] было показано, что U_2^1 - и U_2^2 -полосы поглощения обусловлены переходами ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ на два различных уровня, которые оба расщепляются за счет спин-орбитального взаимодействия. Ни в одной из полос не выполняется соотношение Мольво-Айви, энергия перехода определяется в первую очередь анионами. В кристаллах с общим анионом энергия убывает с увеличением катионного радиуса. Разность энергий между U_2^1 и U_2^2 максимумами полос поглощения возрастает с ростом отношения радиуса аниона к радиусу катиона.

Наилучшие результаты по магнитно-циркулярному дихроизму получены в кристаллах KI , в которых наблюдается хорошее разрешение U_2 -полос в спектрах поглощения. На рис. 4.15 показаны спектры поглощения и магнитно-циркулярного дихроизма в кристаллах KI . Сильная температурная зависимость магнитно-оптического эффекта указывает на значительное спин-орбитальное взаимодействие в возбужденном состоянии U_2 -центра. Смена знака дихроизма происходит в пределах частично разрешенных U_2^1 - и (U_2^2)'-полос поглощения, что дает возможность связать разность энергий между ними со спин-орбитальным расщеплением. Изменение знака дихроизма соответствует отрицательной величине спин-орбитального взаимодействия.

Магнитно-циркулярный дихроизм в слабой U_2^2 -полосе поглощения имеет противоположное поведение — смена знака с плюса на минус происходит с увеличением энергии поглощающего света. Результаты

магнитно-оптических измерений показывают, что в пределах U_2^1 - и $(U_2^1)'$ -полос поглощения (так же как и пределах U_2 -полосы) наблюдаются все компоненты ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ перехода. Это подтверждается и соотношением интенсивностей между U_2^1 - и $(U_2^2)'$ -полосами поглощения (2:1 соответственно), в то время как между U_2^1 - и U_2^2 соотношение 5:1 в кристаллах KI. Следовательно, U_2^1 -полоса поглощения обусловлена переходом ${}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ ($j=3/2$), а $(U_2^1)'$ -полоса $-{}^2A_1 \rightarrow {}^2T_2$ ($j=1/2$).

Предполагается, что возбужденное состояние U_2 -центра является комбинацией внешних р-орбиталей четырех ближайших галоидов [97, 143, 195]. Линейная комбинация р σ - и р π -орбиталей при симметрии центра T_d дает следующий набор состояний: $A_{1\sigma}$, $T_{2\sigma}$, $T_{2\pi}$, $T_{1\pi}$ и E_{π} . Для точечной группы симметрии T_d разрешенными в дипольном приближении являются переходы с $A_{1\sigma}$ на любое из T_2 -состояний. Спин-орбитальная компонента равна нулю для $T_{2\sigma}$ и не равна нулю для $T_{2\pi}$. Переходы на эти уровни не могут дать U_2^1 - и U_2^2 -полосы поглощения, в которых магнитно-циркулярный дихроизм имеет противоположные знаки.

Однако, как предложено в работах [97, 143], линейная комбинация $T_{2\sigma}$ - и $T_{2\pi}$ -состояний

$$T_2' = T_{2\sigma} \cos \alpha + T_{2\pi} \sin \alpha, \quad (4.16)$$

$$T_2'' = T_{2\sigma} \sin \alpha - T_{2\pi} \cos \alpha \quad (4.17)$$

может объяснить переходы, наблюдаемые в магнитно-оптических измерениях. Константы спин-орбитального взаимодействия для обоих переходов имеют противоположные знаки и представляются в виде:

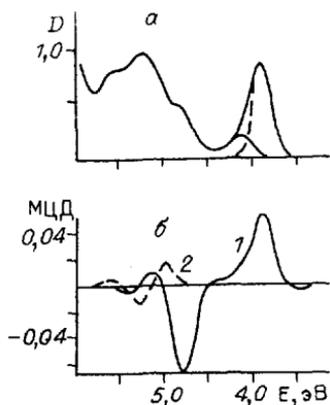
$$\lambda' = -\lambda(\sqrt{2} \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha - 1/2 \cdot \sin^2 \alpha), \quad (4.18)$$

$$\lambda'' = \lambda(\sqrt{2} \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha + 1/2 \cdot \sin^2 \alpha), \quad (4.19)$$

где λ – константа спин-орбитального взаимодействия свободного атома. При этом предполагается, что α имеет небольшую величину и состояние T_2' соответствует в основном σ -компоненте, а T_2'' – π -компоненте и матричный элемент перехода в состояние $T_{2\sigma}$ много больше, чем в состояние $T_{2\pi}$.

Это объясняется тем, что в любом из данных возбужденных состояний на водороде располагаются два электрона и он становится отрицательно заряженным, так что уровни с дыркой на σ -орбиталях будут сближаться с ионом водорода. Это приводит к уменьшению энергии перехода с σ -уровней по сравнению с π -орбиталями. В результате низкоэнергетические переходы должны иметь в основном σ -составляющую. Следовательно, U_2^1 - и $(U_2^1)'$ -полосы поглощения соответствуют переходам ${}^2A_{1\sigma} - T_2'$, а U_2^2 – ${}^2A_{1\sigma} - T_2''$.

Качественно природа оптического поглощения H_1^0 -центров более наглядно выглядит при изучении поглощения этих центров в "смешанной" конфигурации, в которой один из четырех основных галоидов



Р и с. 4.16. Спектр поглощения $H_1^0(I)$ -центров в $RbCl-I^-$ при 9 К (а) и магнитно-циркулярный дихроизм $H_1^0(I)$ -центров (1) ($T=4,3$ К, $B_0=5$ Т) и невозмущенных H_1^0 -центров перед преобразованием их в возмущенные центры (2) (б) [227].

заменен более тяжелым примесным галоидом (для хлоридов — Br^- или I^- , для бромидов — I^-). Поглощение таких центров в кристаллах KBr , активированных иодом, наблюдал еще Фишер [123]. Высокоэнергетические полосы поглощения в этих кристаллах практически совпадают с поглощением обычных H_1^0 -центров. Низкоэнергетическая полоса приписана переносу электрона с иона иода на атом водорода, поскольку сродство к электрону у I меньше, чем Br . Более подробно оптические свойства таких центров были изучены позднее [227].

Спектры поглощения $H_1^0(I)$ -центров в кристаллах $RbCl$ показаны на рис. 4.16. Высокоэнергетическая полоса поглощения с максимумом 5,25 эВ незначительно отличается от поглощения невозмущенных H_1^0 -центров в этих кристаллах и также обусловлена переносом заряда с ионов хлора (ионов основного галоида). Кроме того, наблюдаются две хорошо разделенные полосы поглощения — высокоэнергетическая I_2 и низкоэнергетическая I_1 , связанные с ионом иода. Из спектра видно, что низкоэнергетическая полоса поглощения с максимумом около 4,0 эВ неэлементарна и состоит из двух полос поглощения — I_1 и I_1' . Следовательно, в кристаллах $RbCl-I^-$ в спектрах поглощения $H_1^0(I)$ -центров появляются три дополнительные полосы поглощения, обусловленные присутствием иода. При этом низкоэнергетические I_1 - и I_1' -полосы хорошо отделены от I_2 -полосы поглощения. Результаты, представленные для кристаллов $RbCl-I^-$, в основном характерны и для других щелочно-галоидных кристаллов, активированных как иодом, так и бромом. Существенным отличием для кристаллов, активированных бромом, является плохо разрешенная структура полос поглощения, связанных с примесным галоидом. Положение полос поглощения возмущенных H_1^0 -центров представлено в табл. 4.8. В ряде случаев для уточнения положения полос поглощения использовались данные по изучению спектров возбуждения или магнитно-циркулярного дихроизма.

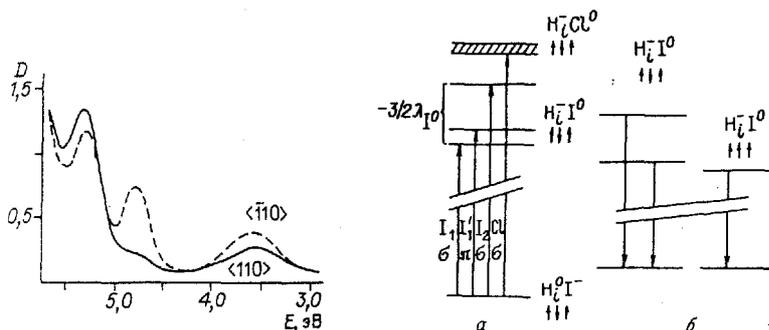
Если облучать кристалл с возмущенными H_1^0 -центрами линейно-поляризованным светом, ориентированным в направлении $\langle 110 \rangle$ в низкоэнергетической полосе поглощения, связанной с примесным ионом галоида, то в спектре поглощения наблюдается дихроизм. Результат обесцвечивания $H_1^0(Br)$ -центров в Br_1 -полосе поглощения в

Т а б л и ц а 4. 8. Оптические свойства H_1^0 -центров в "смешанной" конфигурации

Параметр	KCl:I ⁻	KBr:I ⁻	RbCl:I ⁻	RbBr:I ⁻	KCl:Br ⁻	RbCl:Br ⁻	CsCl:I ⁻	CsBr:I ⁻	
<i>Поглощение</i>									
E, эВ	I ₁ , Br ₁	4,06	3,92	3,88	3,77	4,75	4,56	4,08	3,89
	I ₁ , Br ₁	4,3	4,19	4,1	4,01		4,76	4,42	4,20
	I ₂ , Br ₂	4,94	4,74	4,74	4,6		5,51		4,53
	Cl, Br	5,46	4,7-5,0	5,25	4,5-4,8	5,3	5,1	4,78	4,22
Источник	227	169	227	169	227	240	168	169	
<i>Свечение</i>									
E, эВ	2,84	2,53	2,91	2,62	-	-	1,77	1,5	
τ, нс	14,2		31	29	-	-	-	-	
Источник	228		228	169	-	-	168	168	
E, эВ	1,97	1,35	2,03 (1,67)	1,23	-	-	1,2	1,1	
τ, нс	720		370	39	-	-	-	-	
	34		36	-	-	-	-	-	
Источник	228	169	228	169	-	-	168	168	

П р и м е ч а н и е. E - максимумы полос свечения и поглощения, τ - время затухания при T=4 К.

кристаллах RbCl показан на рис. 4.17. Обесцвечивание приводит к тому, что параллельная составляющая Br₁-полосы поглощения сильно уменьшается, в то время как перпендикулярная остается без изменений. В высокоэнергетической полосе поглощения около 5,1 эВ также наблюдается небольшой отрицательный дихроизм. Поскольку в поглощении невозмущенных H_1^0 -центров он отсутствует, то очевидна его связь с более высокоэнергетическими полосами брома. Аналогичные результаты по обесцвечиванию линейно-поляризованным светом получены в кристаллах KBr-I⁻ [119], KCl-Br⁻ [272].



Р и с. 4.17. Дихроизм H_1^0 (Br)- и H-центров в кристаллах KCl после обесцвечивания линейно-поляризованным светом, ориентированным в направлении $\langle 110 \rangle$ [272].

Р и с. 4.18. Схема энергетических уровней H_1^0 (I)-центра в кристаллах типа NaCl [228]. а - поглощение, б - свечение.

Спектр магнитно-циркулярного дихроизма $H_1^0(I)$ -центров в кристаллах $RbCl$ показан на рис. 4.16,б. Пунктирной кривой отмечен дихроизм обычных междоузельных атомов водорода перед их преобразованием в $H_1^0(I)$ -центры. Магнитно-циркулярный дихроизм в полосах поглощения иода имеет значительно большую величину по сравнению с дихроизмом в полосах поглощения основного галоида. Изменение знака происходит между I_1 - и I_2 -полосами поглощения, в то время как для "чистых" H_1^0 -центров – в пределах каждой из двух полос поглощения. Следовательно, разность энергий между I_1 - и I_2 -полосами поглощения обусловлена сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Процесс поглощения H_1^0 -центров в "смешанной" конфигурации объясняется следующей схемой (рис. 4.18). Так как центры принадлежат к точечной группе симметрии C_{3v} , ожидаются, по крайней мере, две полосы поглощения: высокоэнергетическая – незначительно отличается от полосы поглощения обычных H_1^0 -центров и связана с галоидом основного вещества, низкоэнергетическая – обусловлена примесным более тяжелым галоидом, поскольку сродство к электрону уменьшается в Cl^- , Br^- , I^- [52]. Такую картину переходов получил Фишер [123] для $H_1^0(I)$ -центров в кристаллах $KBr-I^-$. Однако более детальные оптические измерения $H_1^0(I)$ -центров с использованием магнитно-циркулярного дихроизма показали наличие трех полос поглощения, связанных с примесным галоидом и одну (обычно плохо разрешенную) с основным (см. рис. 4.18). Разность энергий между I_1 - и I_2 -полосами поглощения 0,88 эВ для $H_1^0(I)$ -центров в KCl незначительно меньше энергии спин-орбитального взаимодействия $3/2\lambda$ между $j=3/2$ и $j=1/2$ состояниями свободного иона иода (0,944 эВ). Отношение площадей под полосами поглощения I_1 и I_2 приблизительно равно 2:1, что указывает на связь оптического перехода I_1 с $j=3/2$, а I_2 с $j=1/2$ состояниями атома иода. Изменение знака магнитно-циркулярного дихроизма с положительного на отрицательный при увеличении энергии возбуждающего света также находится в согласии с этой моделью. В кристаллическом поле, создаваемом отрицательным зарядом H_1^- -иона, уровень I_1 расщепляется на две компоненты I_1 и I_1' [227]. Принимая это во внимание, Лоз и др. [227] сделали оценку расщепления в кристаллическом поле Δ , а также эффективного спин-орбитального взаимодействия (см. табл. 4.9).

В случае $H_1^0(Br)$ -центров положение Br_1' - и Br_2 -полос поглощения невозможно определить по спектрам поглощения. Оценка энергии этих переходов показывает, что они должны быть расположены под полосой поглощения, связанной с основным галоидом [227]. В кристаллах $KBr-I^-$ наблюдается тоже только I_1 - и Br -полосы поглощения [123] и оценка положения полос сделана по спектрам возбуждения [169].

В галоидах цезия при изучении спектров поглощения обнаружена только одна полоса поглощения H_1^0 -центров [164]. Измерения магнитно-циркулярного дихроизма и спектров возбуждения позволили

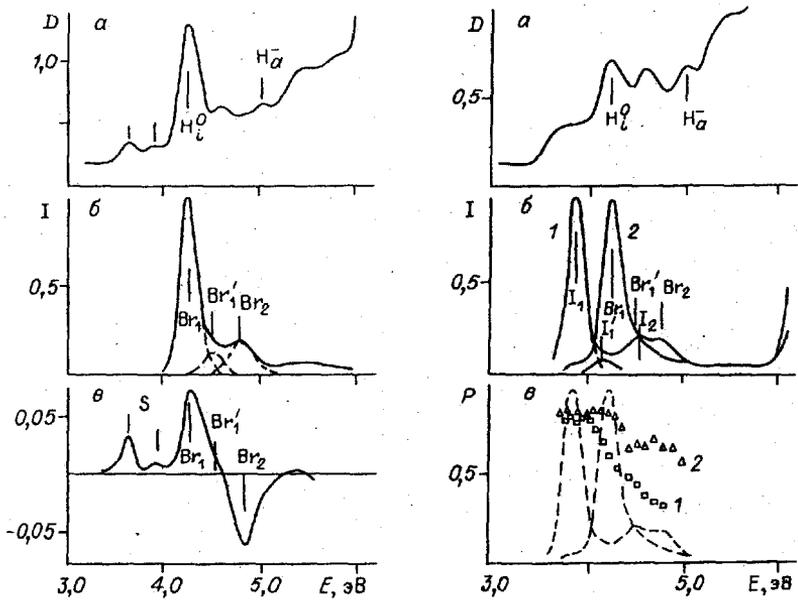


Рис. 4.19. Оптические спектры H_1^0 -центров в CsBr при 10 K [168].
 а - поглощение, б - возбуждение, в - магнитно-циркулярный дихроизм.

Рис. 4.20. Оптические спектры $H_1^0(I)$ -центров CsBr- I^- при 10 K [168].
 а - поглощение, б - возбуждение свечений 1,77 (1) и 1,2 эВ (2), в - спектральная зависимость степени поляризации свечений 1,77 (1) и 1,2 эВ (2).

выявить еще две дополнительные полосы поглощения [168] (см. табл. 4.8). Спектр поглощения и магнитно-циркулярного дихроизма H_1^0 -центров в кристаллах CsBr показан на рис. 4.19,а. Дихроизм Br_1 -полосы поглощения положительный, изменение знака происходит при увеличении энергии возбуждающего света между Br_1 - и Br_2 -полосами поглощения.

$H_1^0(I)$ -центры в кристаллах типа CsCl получают обычным способом. Фоторазрушение SH^- ионов при 10 K приводит к образованию H_1^0 -центров [168]. Последующий отжиг в течение 10 мин при 30 — 35 K (CsBr- I^-) и около 40 K (CsCl- I^-) разрушает H_1^0 -центры и образуются новые полосы поглощения, которые довольно трудно однозначно связать с $H_1^0(I)$ -центрами в "смешанной"

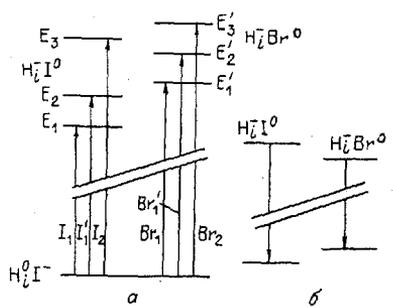


Рис. 4.21. Схема энергетических уровней $H_1^0(I)$ -центров в CsBr- I^- [168].
 а - поглощение, б - свечение.

Таблица 4.9. Эффективное спин-орбитальное расщепление $3/2 \lambda$, параметр спин-орбитального взаимодействия свободного атома λ_{α} (Cl^0 , Br^0 , I^0) и расщепление кристаллического поля Δ , эВ

Кристалл	$3/2\lambda_{\text{эф}}$	$3/2\lambda_{\alpha}$	Δ	Источник
CsCl		0,109	0,28	168
CsBr	0,37	0,458	0,30	168
CsI	0,57	0,941	0,39	168
CsCl-I		0,941	0,44	168
CsBr-I	0,40	0,941	0,38	168
KCl-I	0,720	0,941	0,320	227
RbCl-I	0,716	0,941	0,296	277
KBr-I	0,63	0,941	0,35	169

конфигурации. Спектр поглощения H_i^0 (I)-центров на примере CsBr показан на рис. 4.20,а. В этих кристаллах при термическом разрушении H_i^0 -центров образуется довольно значительная часть H_3^- -центров, поэтому довольно трудно получить удовлетворительную концентрацию H_i^0 (I)-центров по сравнению с кристаллами типа NaCl. Три дополнительные полосы поглощения H_i^0 (I)-центров, связанные с примесью иода I_1 , I_1' и I_2 , можно обнаружить только по спектрам возбуждения.

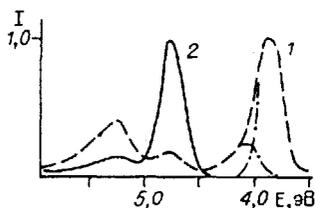
Предполагается [168], что р-состояние иода в нерелаксированном возбужденном состоянии расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия и различия в кулоновском взаимодействии между H_i^0 -, р σ - и р π -орбиталями. Последнее представляет собой расщепление в кристаллическом поле Δ и равно разности энергий между р σ - и р π -орбиталями. Полосы поглощения I_1 , I_1' , I_2 обусловлены переходами на нерелаксированные возбужденные уровни иода (рис. 4.21). При этом I_1 - и I_2 -переходы имеют волновую функцию р σ -состояния, в то время как волновая функция, соответствующая I_1' -состоянию, представляет собой в основном р π -орбиталь.

Величины спин-орбитального расщепления $3/2 \lambda$ и расщепления в кристаллическом поле представлены в табл. 4.9. Спин-орбитальное расщепление в галоидах цезия значительно меньше, чем в щелочно-галоидных кристаллах с решеткой типа NaCl [169,227]. В галоидах цезия Δ для иода больше, чем в кристаллах типа NaCl, что качественно находится в согласии с тем фактом, что расстояние между $\text{H} - \text{F}^-$ меньше в галоидах цезия.

4.2.2. Свечение U_2 -центров

Дополнительную информацию о возбужденном состоянии U_2 -центров, в частности о релаксированном возбужденном состоянии, можно получить с помощью изучения свечения этих центров. В большинстве случаев при оптическом возбуждении H_i^0 -центров происходит их разрушение с образованием H- и U-центров (более подробно этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе). Однако в некоторых случаях удается зарегистрировать свечение H_i^0 -центров.

Р и с. 4.22. Спектры возбуждения "красного" (1) и "синего" (2) свечения H_i^0 (I)-центров в RbCl при 9 К [228].



Впервые оно было обнаружено в щелочно-галогидных кристаллах для частично смешанной конфигурации, в которой один из четырех ионов галоида (хлора или брома) был заменен ионом иода.

В настоящее время свечение H_i^0 -центров обнаружено в следующих случаях: 1) в щелочно-галогидных кристаллах с решеткой типа NaCl для H_i^0 (I)-центров в "смешанной" конфигурации. В хлоридах щелочных металлов, активированных Br^- , свечение H_i^0 (Br)-центров не обнаружено. Наблюдается свечение только в кристаллах, активированных иодом — RbCl, KCl [228], RbBr, KBr [169]; 2) свечение "чистых" H_i^0 -центров в ЩГК типа NaCl обнаружено только в кристаллах KI [308]. Имеется, однако, предварительное сообщение о свечении H_i^0 -центров в кристаллах RbI и KBr [309]; 3) в галоидах цезия свечение H_i^0 -центров наблюдалось как в "чистых", так и активированных иодом [168] кристаллах. Рассмотрим особенности свечения этих групп центров.

1. При оптическом возбуждении H_i^0 (I)-центров в кристаллах KCl, RbCl [228], KBr, RbBr [169] наблюдается свечение, состоящее из двух полос, — "красной" и "синей". Оптические спектры междоузельных атомов водорода в "смешанной" конфигурации на примере кристаллов RbCl-I⁻ показаны на рис. 4.22. В спектрах поглощения (см. рис. 4.16,а) наблюдается несколько полос. Низкоэнергетические полосы поглощения I_1 , I_1' , I_2 обусловлены переносом заряда с ионов иода на атом водорода, а плохо разрешенные высокоэнергетические полосы — с ионов основного галоида.

При возбуждении H_i^0 (I)-центров во всех полосах поглощения в кристаллах RbCl наблюдается "красное" свечение с максимумом 2,03 эВ, в то время как "синее" свечение с максимумом 2,91 эВ не возбуждается в низкоэнергетических I_1 - и I_1' -полосах поглощения. Спектры возбуждения представлены на рис. 4.22. Полосы возбуждения хорошо коррелируют со спектрами поглощения. Свечение H_i^0 (I)-центров возбуждается также в полосах поглощения OH^- - и I_a^- -ионов за счет реасорбции свечения этих центров. С увеличением температуры максимум полосы свечения 2,91 эВ сдвигается незначительно и полоса несколько уширяется. "Красная" полоса свечения 2,03 эВ довольно значительно сдвигается в длинноволновую сторону и сильно уширяется с увеличением температуры от 5 до 100 К. Исследования температурной зависимости формы полос свечения, а также времени затухания позволили [228] установить, что "красное" свечение состоит из двух полос.

Результаты исследования свечения $H_i^0(I)$ -центров в "смешанной" конфигурации представлены в табл. 4.8. Для кристаллов RbCl сделана оценка положения низкоэнергетической полосы "красного" свечения (значение в скобках).

Измерение угловой зависимости степени поляризации свечения $H_i^0(I)$ -центров в кристаллах RbCl ($p \sim \sin^2 2\varphi$) показывает, что оптический переход ориентирован в направлении $\langle 111 \rangle$ [53, 228]. При возбуждении в полосах поглощения иода степень поляризации имеет высокое значение (60–90 %), оптическое возбуждение с основного галоида приводит к смене знака поляризации на отрицательный. При этом степень поляризации равна 20–40 %. Похожие результаты получены и в других щелочно-галоидных кристаллах с решеткой типа NaCl.

Основные результаты измерения временных зависимостей затухания свечения $H_i^0(I)$ -центров заключаются в следующем: 1) "синее" свечение в кристаллах KCl и RbCl [228] затухает по простой экспоненте, и постоянная времени не изменяется в температурном диапазоне 2–100 К и имеет величину в пределах десятков наносекунд; 2) "красное" свечение в кристаллах KCl и RbCl имеет две хорошо различимые компоненты затухания: длинную и короткую. Температурная зависимость длинной компоненты описывается выражением

$$I/\tau = I/\tau_0 + I/\tau_1 \exp(-\Delta E/kT), \quad (4.20)$$

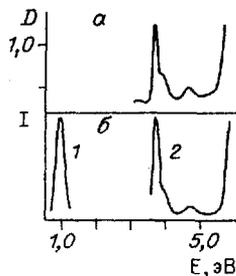
для KCl $\Delta E = 8$ мэВ, $\tau_0 = 720$ нс, $\tau_1 = 90$ нс, для RbCl $\Delta E = 2,2$ мэВ, $\tau_0 = 370$ нс, $\tau_1 = 61$ нс. Результаты исследования временных зависимостей представлены в табл. 4.8. В бромиде длинная компонента "красного" свечения H_i^0 -центров не наблюдается [169].

Схема процесса излучения $H_i^0(I)$ -центров в "смешанной" конфигурации представлена на рис. 4.18. При возбуждении атома водорода электрон с ионов иода или основного галоида переходит на водород с образованием H_i^- -центра. Перенос заряда происходит в направлении $\langle 111 \rangle$, соединяющем H_i^- -ион и I^0 -атом. В результате спин-орбитального взаимодействия и расщепления в кристаллическом поле образуются три разрешенных нерелаксированных возбужденных состояния, связанных с ионом иода — I_1, I_1', I_2 . I_1 и I_2 оптические переходы содержат в основном σ -орбиталь и направлены вдоль линии, соединяющей ионы водорода и иода $\langle 111 \rangle$, а I_1' -переход содержит π -орбиталь.

Разница в энергиях между "красным" и "синим" свечением приблизительно соответствует разности энергий между I_1 - и I_2 -полосами поглощения при низких температурах и в основном определяется спин-орбитальным взаимодействием ($3/2\lambda$ для свободного иона иода равна 0,941 эВ). Из поляризационных измерений видно, что оптический переход имеет направление $\langle 111 \rangle$ с высокой степенью поляризации при возбуждении в I_1 -полосе поглощения. При возбуждении в полосах поглощения основного галоида наблюдается релак-

Рис. 4.23. Оптические спектры H_1^0 -центров в KI при 10 К [308].

а - поглощение, б - свечение (1) и возбуждение (2).



сация на возбужденное состояние иода, с которого и происходит излучение, при этом знак поляризации меняется на минус.

"Красное" и "синее" свечения с коротким временем затухания соответствуют разрешенным диполь-дипольным переходам. "Красное" свечение с длительным временем затухания соответствует запрещенным переходам и предполагается [228], что оно связано с кватертным

спиновым состоянием, в котором спины I_1 и двух электронов H_1^- -иона параллельны. Кватертное состояние термически переходит в дублетное возбужденное с энергией активации $\Delta E=2,2$ мэВ для RbCl и $\Delta E=8$ мэВ для KCl. До 90 К общая квантовая эффективность "красного" свечения остается постоянной.

Постоянная времени затухания "синего" свечения не зависит от температуры в диапазоне 2–100 К, что указывает на отсутствие какого-либо безызлучательного перехода с релаксированного I_2 -уровня. Однако с увеличением температуры интенсивность "синего" свечения уменьшается, что, по-видимому, связано с уменьшением заселенности релаксированного возбужденного состояния I_2 . В кристаллах KCl заселение кватертного состояния с увеличением температуры более эффективно, чем дублетного.

Основной вывод по изучению процессов излучения H_1^0 (I)-центров в "смешанной" конфигурации заключается в том, что релаксированное возбужденное состояние, с которого происходит свечение, связано только с ионами иода.

2. В щелочно-галогидных кристаллах с решеткой типа NaCl свечение с максимумом 0,91 эВ при 10 К "чистых" H_1^0 -центров обнаружено только в кристаллах KI (рис. 4.23) [308]. Спектры поглощения и возбуждения хорошо коррелируются. Свечение очень слабое – процесс излучения в этих кристаллах конкурирует с процессом распада H_1^0 -центра при оптическом возбуждении.

3. В щелочно-галогидных кристаллах с решеткой типа CsCl–CsCl, CsBr и CsI оптическое возбуждение в полосах поглощения H_1^0 -центров приводит к свечению, которое состоит из одной полосы. Спектры возбуждения на примере H_1^0 -центров в кристаллах CsBr показаны на рис. 4.19,б. Свечение H_3^- -центров в кристаллах CsCl возбуждается также в полосе поглощения H_1^0 -центров. Причина этого не ясна. Оптические характеристики представлены в табл. 4.7.

При фотовозбуждении H_1^0 (I)-центров обнаружено излучение, состоящее из двух полос. Инфракрасная полоса свечения по положению и по спектру возбуждения не отличается от свечения "чистых"

H_1^0 -центров. Дополнительная красная полоса свечения с максимумом 1,5 эВ в кристаллах CsBr (см. рис. 4.20,б) возбуждается только в полосах поглощения, связанных с примесью иода (I_1, I_1', I_2). В кристаллах CsC-I⁻ и по спектрам возбуждения трудно выявить все полосы поглощения.

Угловая зависимость степени поляризации описывается выражением $p \sim \cos^2 2\varphi$, что соответствует ориентации оптического перехода в направлении $\langle 100 \rangle$ [53,168]. Степень поляризации в низкоэнергетических (I_1 и B_{I_1}) полосах поглощения велика и достигает 85%. В высокоэнергетических полосах она также положительна, но меньше по величине – 40–60% (см. рис. 4.20,в). Результаты изучения оптических свойств H_1^0 (I)-центров в кристаллах CsC-I⁻, CsB-I⁻ представлены в табл. 4.8. Угловая зависимость степени поляризации подтверждает модель H_1^0 -центра в кристаллах типа CsCl, полученную с помощью ЭПР [84].

Нерелаксированное возбужденное состояние Bг(Cl)- и I-типа релаксирует до состояний Bг-типа (инфракрасное свечение) и I-типа (красное свечение), с которых и происходит свечение (см. рис. 4.21). В этом отличие от кристаллов с решеткой типа NaCl, в которых Bг- и Cl-состояния релаксируют до I-состояния и наблюдаемое свечение связано с ионами иода [228]. По-видимому, в галоидах цезия оптическое возбуждение H_1^0 -центров не приводит к их разрушению.

4.3. ФОТОРАЗРУШЕНИЕ U_2 -ЦЕНТРОВ

Многочисленными работами было показано, что фотообесцвечивание OH^- -ионов в широком диапазоне температур от гелиевой до комнатной приводит к их фотодиссоциации. Кергхоф первым показал путь, по которому идет этот процесс [203, 204]:



При использовании узкополосного излучения (в пределах полосы поглощения OH^- -ионов) с уменьшением OH^- -полосы наблюдается пропорциональное увеличение H_1^0 - и O_α^- -полос поглощения. Процесс фотодиссоциации OH^- -ионов в кристаллах KCl температурно независим по крайней мере в диапазоне 6–150 К [246]. Это указывает на возможность существования распадной потенциальной кривой возбужденного состояния OH^- -центров, которая обеспечивает диссоциацию двухатомной молекулы без энергии активации. Однако это не совсем так: обнаружено свечение OH^- -центров [214, 215]. В кристаллах KCl квантовый выход свечения очень мал ($\eta \sim 0,001$) и, по-видимому, энергия активации распада центра незначительна. В других щелочно-галоидных кристаллах он существенно выше. Соответствующие процессы фотодиссоциации были исследованы в щелочно-галоидных кристаллах, активированных аналогами OH^- -ионов, а именно: SH^- [121, 126], SeH^- [125] и TeH^- -ионами [246].

Однако использование для обесцвечивания OH^- -ионов широкополосного излучения и продолжительного времени облучения приводило к образованию довольно сложного спектра поглощения [93, 121, 139, 152, 277]. Помимо обычных U_2 и O_α^- обнаружено образование целого ряда центров — U и U_1 , F и α , а также V -типа центров (H и V_1). Во многих случаях особенно интенсивно возрастала U -полоса поглощения, что позволило ряду авторов [139, 152] сделать предположение о возможности второго пути для фотодиссоциации OH^- -центров:



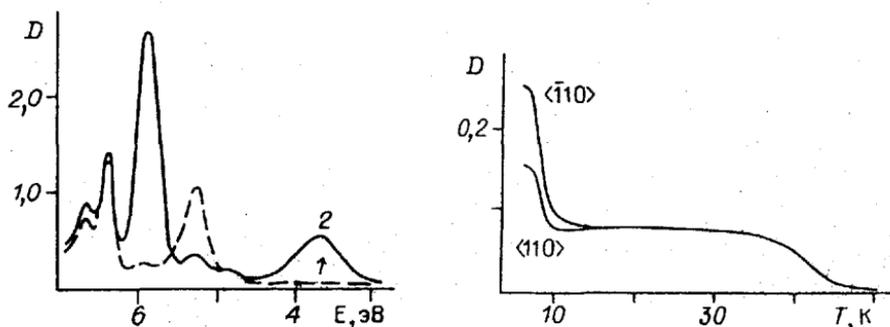
Поскольку экспериментальные доказательства возможности осуществления второго процесса (4.22) значительно уступали экспериментальным доказательствам, полученным для первого (4.21), то вопрос оставался открытым и только в работах Курца [218, 220] образование сложных спектров при фотообесцвечивании OH^- -полос поглощения получило объяснение.

Курц [218] последовательно проводил фотообесцвечивание сначала OH^- -ионов узкополосным излучением при 77 К в кристаллах KCl и KBr , а затем образовавшихся в соответствии с реакцией (4.21) H_i^0 -центров при 4,5 К. Последующее фотообесцвечивание H_i^0 -центров при гелиевых температурах приводило к их разрушению и пропорциональному увеличению концентраций U - и H -центров (междоузельных атомов галоида):



Образование сложных спектров поглощения после обесцвечивания OH^- -ионов при 77 К с учетом этой реакции также получило объяснение. Дальнейшее фотообесцвечивание U -центров приводит к образованию U_1 - α и далее U_2 - F пар. Образовавшиеся H -центры дают начало другим дырочным центрам, т.е. при обесцвечивании OH^- -ионов при 77 К нефильтрованным светом можно получить весь набор центров, характерных для кристаллов, облученных ионизирующим излучением. Возможность протекания процесса (4.23) была изучена и в кристаллах KCl-SH^- [220]. Эффективность фотодиссоциации U_2 -центров сильно зависит от температуры и при 77 К составляет только 3 % от от квантовой эффективности при 4,5 К. На рис. 4.24 показано преобразование спектров поглощения при обесцвечивании U_2 -центров на примере кристаллов KCl-SH^- . Основные результаты, полученные при фоторазрушении U_2 -центров, заключаются в следующем:

1. Обесцвечивание при 4,5 К приводит к образованию в кристаллах KCl возмущенной U -полосы поглощения, которая несколько уширена, а положение ее сдвинуто в длинноволновую сторону. Возмущающий эффект, по-видимому, связан с близко расположенным H -центром. Невозмущенная U -полоса поглощения в этих кристаллах образуется после обесцвечивания U_2 -центров при 77 К. В кристаллах KBr отмечаются только обычные U -центры при любой температуре.



Р и с. 4. 24. Спектры оптического поглощения кристаллов KCl-SH^- при 5 К после обесцвечивания SH^- -центров при 77 К (1) и последующего обесцвечивания U_2 -полосы поглощения при 5 К (2) [220].

Р и с. 4. 25. Отжиг дихроизма полосы поглощения Н-центров, полученных обесцвечиванием U_2 -полосы поглощения в кристаллах KCl [272].

2. В обоих кристаллах Н-полоса поглощения не имеет отклонений как в положении, так и в полуширине от "чистой" полосы поглощения Н-центров (междоузельных атомов галоида).

3. Термическое разрушение Н-центров в кристаллах KCl протекает в две стадии: первая – в узком температурном диапазоне 8–10 К, вторая – в районе 40–60 К, при этом восстанавливается U_2 -полоса поглощения. В кристаллах KBr наблюдается только вторая стадия. Возмущенные U -центры в кристаллах KCl отжигаются на первой стадии между 8 и 10 К и авторы связывают этот отжиг с рекомбинацией близко расположенных $\text{U} - \text{H}$ пар. Температура первой стадии отжига близка температуре, при которой происходит переориентация "чистых" Н-центров [198], т.е. уже при переориентации Н-центров происходит рекомбинация в близких $\text{U} - \text{H}$ парах.

4. Фотообесцвечивание Н-центров при 4,5 К приводит к частичному восстановлению U_2 -полосы поглощения, при этом разрушаются только возмущенные U -центры, т.е. процесс фотопреобразования $\text{U} + \text{H} \rightarrow \text{U}_2$ происходит в близких $\text{U} - \text{H}$ парах. В кристаллах KBr , однако, обратного преобразования нет.

5. При фотовозбуждении H_1^0 -центров линейно-поляризованным светом, ориентированным в направлении $\langle 110 \rangle$, в полосе поглощения образовавшихся Н-центров наблюдается отрицательный дихроизм (см. рис. 4.17), т.е. ось Н-центров ориентирована перпендикулярно направлению возбуждающего света [272]. При переориентации Н-центров в температурном диапазоне 8–10 К дихроизм исчезает и на этом же этапе происходит разрушение 70 % Н-центров (рис. 4.25).

Поскольку два центра, участвующих в этом процессе (H_1^0 и H), парамагнитны, то возможно изучение процесса фоторазрушения U_2 -центров с использованием ЭПР измерений, которые и были проделаны [271, 272]. Измерения проводились при 20 К. Спектр ЭПР кристаллов KCl-OH^- после обесцвечивания U_2 -центров показан на рис. 4.26. Две

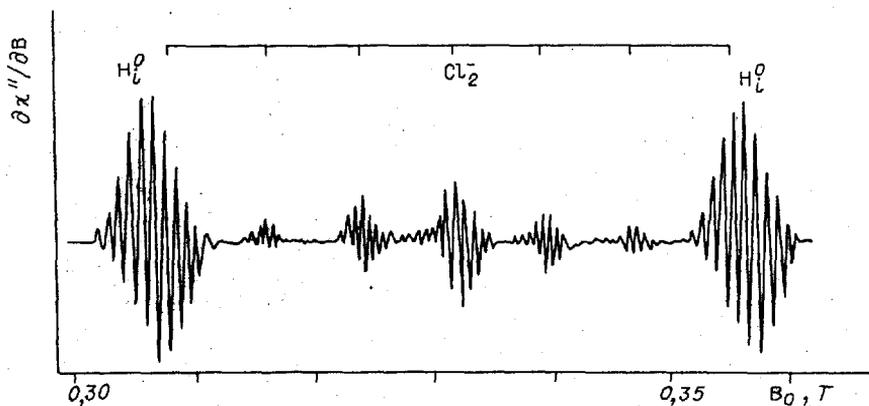


Рис. 4.26. Спектр ЭПР U_2 - и H -центров после оптического обесцвечивания U_2 -полосы поглощения. $B_0 \parallel <100>$ [271].

внешние группы линий связаны с U_2 -центрами, между ними расположены группы линий, обусловленные H -центрами. Для $B_0 \parallel <100>$ видно пять (из семи) равноотстоящих групп линий, каждая из которых расщепляется еще на семь линий. Вся структура обусловлена ССТ взаимодействием с четырьмя ядрами хлора [198]. Спектр ЭПР H -центров несколько усложняется наличием двух изотопов хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl со слегка различными ядерными магнитными моментами ($\mu_{Cl} / \mu_{Cl} = 0,83$) и природным соотношением 3:1. Поэтому наблюдается еще ряд линий, относящийся к комбинациям $Cl - ^{37}Cl$ и $^{35}Cl - ^{37}Cl$. Так как только 30 % U_2 -центров удавалось обесцветить, то постоянно наблюдается сильный сигнал от H_1^0 -центров. Поэтому две группы линий междоузельного галоида не видны, так как они должны быть расположены под спектром ЭПР H_1^0 -центров.

Параметры спектра не отличаются от параметров ЭПР спектра "обычных" H -центров [198]. Отличие наблюдается только в насыщенности ЭПР сигнала, а значит и во временах спин-решеточной релаксации, что, по-видимому, обусловлено возмущающим воздействием U -центров. ССТ структура пропадает при температурах около 40 К, а выше 45 К в пределах нескольких градусов H -центры разрушаются и сигнал от U_2 -центров почти полностью восстанавливался.

Образование U - и H -центров в процессе фоторазрушения U_2 -центров при 4,5 К предполагает, что атом галоида смещается в междоузлие, оставляя анионную вакансию, в которую затем перемещается ион водорода. Очевидно, что ключ к пониманию этого процесса лежит в структуре U_2 -центра и механизме его возбуждения. Возбуждение U_2 -центра, следуя Керкхофу [204], можно рассматривать как переход с переносом заряда, в котором дырка, расположенная в основном состоянии на междоузельном ионе водорода, переходит на четыре окружающих иона галоида (рис. 4.27,б). Вследствие статического эффекта Яна-Теллера происходит некубическая релаксация ионов галоида в

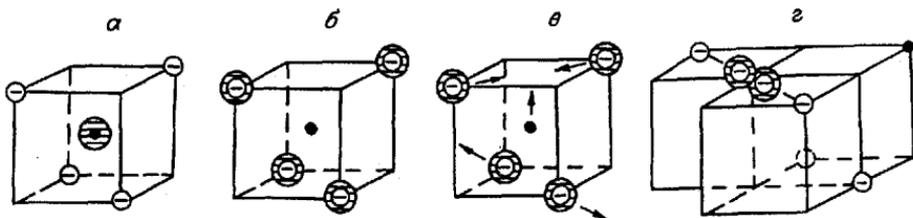


Рис. 4.27. Схема последовательного преобразования $U_2 \rightarrow H + U$ [246].

Пояснения см. в тексте.

направлении $\langle 110 \rangle$, как показано на рис. 4.27, в [218]. Это приводит к тому, что дырка, которая вначале была размазана по четырем ионам галоида, стремится локализоваться на двух, сближающихся при релаксации. При этом образовавшаяся молекула X_2^- перемещается в направлении $\langle 110 \rangle$, занимая устойчивую конфигурацию междоузельного атома галоида (H-центр), а ион водорода перемещается в освободившуюся анионную вакансию (см. рис. 4.27, г). Поляризационными исследованиями показано, что образовавшиеся H-центры находятся в возбужденном λ -состоянии [272].

На процессы (а) — (г) (см. рис. 4.27), по-видимому, большое влияние оказывает наличие локальных колебаний, которые приводят к заметным отклонениям атома водорода от центрального положения. Любое случайное отклонение в направлении $\langle 100 \rangle$ во время возбуждения способствует сближению двух ионов галоида, в то время как любое отклонение в направлении $\langle 110 \rangle$ вызывает асимметрию, необходимую для последующего перемещения в этом направлении.

При оптическом возбуждении H_i^0 (Br)-центров в кристаллах KCl- Bg^- свечение не наблюдается, а, как и в неактивированных кристаллах, происходит разрушение H_i^0 -центров с образованием H- и U-центров [272]. При возбуждении в Bg_1 -полосе поглощения образуются возмущенные бромом H-центры (возможно, гетероядерные) с полосой поглощения 3,59 и полушириной 0,6 эВ при 4,2 К. Обесцвечивание линейно-поляризованным в направлении $\langle 110 \rangle$ светом приводит, как и в случае неактивированных кристаллов, к отрицательному дихроизму в H-полосе поглощения. Эффективность обесцвечивания H_i^0 (Br)-центров (в Bg_1 -полосе поглощения) значительно выше, чем обычных H-центров. Однако ЭПР сигнал ни от обычных, ни от гетероядерных H-центров не обнаружен. Обесцвечивание приводит только к уменьшению ЭПР сигнала H_i^0 (Br)-центров. С подобными результатами — отсутствие ЭПР сигнала парамагнитных центров при наличии интенсивных полос поглощения в случае близко расположенных дефектов — приходится часто сталкиваться при изучении водородных центров. Атомы водорода менее чувствительны к присутствию других центров (например, O^- , S^- [171, 192]).

По-видимому, в кристаллах типа CsCl оптическое возбуждение H_i^0 -центров не приводит к их разрушению. Расстояние между атомом водорода и галоидом в них значительно меньше, чем в кристаллах

Р и с. 4.28. Положение полос поглощения H_x^- , H_i^- и H_a^- -центров в зависимости от размеров межионного расстояния в щелочно-галогидных кристаллах.

типа NaCl, и дырка, создаваемая при возбуждении, не может оторваться с образованием междоузельного атома галоида.

Похожие результаты получаются в кристаллах типа NaCl для $H_i^0(I)$ -центров. Значительные размеры иона иода приводят к большой величине кулоновской энергии связи между H_i^- -ионом и р-дыркой, что предотвращает распад $H_i^0(I)$ -центров и вызывает излучение. Размеры иона брома недостаточно большие, чтобы преобразовать оптическое разрушение $H_i^0(Br)$ -центра. H_i^- -центры, при оптическом возбуждении которых наблюдается свечение и не происходит разрушения, имеют в основном большую величину ССТ взаимодействия с ядрами ближайших галоидов (см. табл. 4.2).

В рассмотренном процессе участвуют возмущенные U-центры, и еще Курц [220] высказал мысль о том, что дополнительную информацию можно получить, используя спектры ИК-поглощения, так как ионы водорода имеют локальные моды, активные в поглощении. Такое исследование проведено [246], однако полученные результаты были неожиданными.

Обесцвечивание H_i^0 -центров в кристаллах $KCl-OH^-$ при 77 К приводило к появлению в спектрах ИК-поглощения, кроме полосы поглощения, связанной с локальными колебаниями H_a^- -ионов, и неизвестной полосы с максимумом при 1112 см^{-1} , которая была на 30% сдвинута в сторону больших энергий по сравнению с поглощением H_i^- -центров [48, 131] (рис. 4.28). Центр, ответственный за эту полосу поглощения, авторы [246] обозначили как H_x^- , чтобы подчеркнуть тот факт, что активный в ИК-поглощении водородный центр должен быть заряженным. Аналогичные полосы поглощения были обнаружены в $KCl-SH^-$, $KCl-H^-$ и в других щелочно-галогидных кристаллах. В кристаллах KCl получены спектры поглощения D_x^- -центров. Полосы поглощения D_i^- - и D_x^- -центров сдвинуты в стороны низких энергий в соотношении $\omega(H) = \sqrt{2}\omega(D)$. Из простейшей модели центра, как частицы в гармонической потенциальной яме, следу-

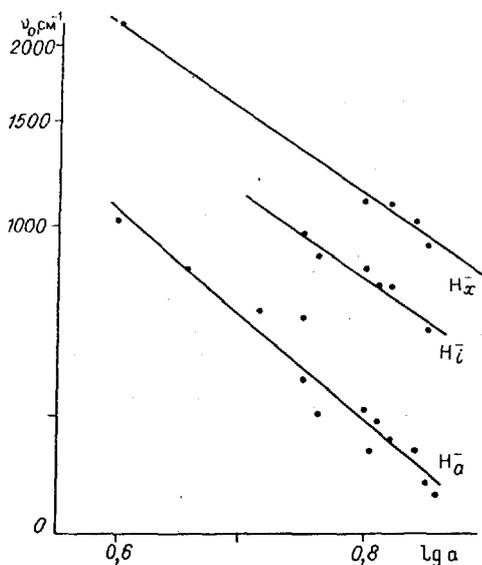


Таблица 4.10. Полосы поглощения H_x^- -центров при 77 К

Кристалл	H_x^- , cm^{-1}	D_x^- , cm^{-1}	Источник
KCl-OH ⁻	1112	779	246
-SH ⁻	1112		246
-H ⁻	1112		246
KBr-OH ⁻	1095		246
KI-OH ⁻	882		246
RbBr-OH ⁻	1021		246
LiF-H ⁻	2350		23

ет₂ что соотношение между энергиями локальных колебаний D^- - и H^- -ионов определяется обратной величиной корня квадратного отношения масс. Положения полос поглощения H_x^- -центров в щелочно-галогидных кристаллах приведены в табл.4.10. Положение полосы поглощения удовлетворяет соотношению Мольво-Айви и в двойных логарифмических координатах наблюдается прямая линия (см. рис. 4.28).

Исследование температурной зависимости формы полос поглощения H_x^- -центров не выявило наличие какой-либо структуры вплоть до температуры жидкого гелия; наблюдается только постепенное уширение полосы поглощения, при этом положение максимума практически не меняется. Тот факт, что в спектрах поглощения H_x^- -центров наблюдается одна полоса, а не ряд расщепленных полос, как в случае H_i^- -центров около анионной вакансии, предполагает высокую симметрию центра.

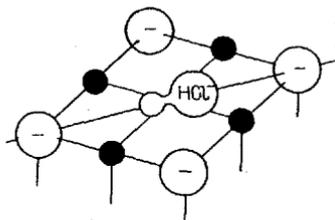
Проведение целого ряда оригинальных экспериментов позволило авторам [246] установить, что H_x^- -центры образуются при взаимодействии подвижных междоузельных атомов галоида (H^- - центров) с U-центрами:



Использование вместо U-центров междоузельных ионов водорода, возмущенных анионной вакансией ($H_i^- - v_a^+$ пар) значительно увеличивало эффективность образования H_x^- -центров. По-видимому, междоузельное положение H_i^- -центров облегчает их взаимодействие с междоузельными атомами галоида с последующим перемещением образовавшейся молекулы в анионную вакансию.

Для осуществления реакции (4.24) наличие гидроксила не является необходимым условием, рентгеновское облучение при 77 К кристаллов KCl-H⁻ также приводит к образованию H_x^- -центров [246]. Длительное рентгеновское облучение при комнатной температуре кристаллов фтористого лития с высокой концентрацией водорода ($5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) приводит к образованию центров, имеющих полосу поглощения в ИК-области с максимумом при 2303 см^{-1} и полушириной 16 см^{-1} . При 77 К и комнатной температуре наблюдается,

Рис. 4.29. Структура H_x^- -центра.



как и в случае H_x^- -центров, одна полоса поглощения без наличия какой-либо структуры. Из соотношения Мольво-Айви H_x^- -центры в кристаллах фтористого лития следует ожидать в этой области спектра (см. рис. 4.28). Охлаждение до 77 К, в отличие от полос поглощения H_x^- -центров в других ЦГК, сдвигает полосу поглощения до 2350 см^{-1} , при этом полуширина уменьшается до 7 см^{-1} . По-видимому, это поглощение в кристаллах LiF связано с H_x^- -центрами. При комнатной температуре они не стабильны и разрушаются в несколько этапов [23].

Рассматривая элементы, из которых состоят H_x^- -центры, видно, что они полностью эквивалентны тем, что имеют H_i^0 -центры. Фотообесцвечивание H_i^0 -центров, как было рассмотрено выше, приводит к созданию Н- и U-центров. Однако взаимодействие подвижных Н-центров с U-центрами приводит к неполному обратному преобразованию их в H_i^0 -центры, и ведет к созданию H_x^- -центров. По-видимому, важным условием образования H_x^- -центров является взаимодействие только подвижных междоузельных атомов галоида (Н-центров) с U-центрами или с парами $H_i^- - v_a^-$, так как взаимодействие Н- и U-центров, расположенных в близких парах, приводит к восстановлению H_i^0 -полосы поглощения.

Наиболее вероятной моделью H_x^- -центров является квазимолекула $(HX)^-$ (где Х – атом галоида), структура которой показана на рис. 4.29. В связи с этим стоит, по-видимому, упомянуть еще одну работу, в которой проводились ЭПР измерения [9]. Кристаллы KCl-Na, содержащие U-центры, подвергались УФ облучению светом водородной лампы при 77 К. Наряду с атомами H_i^0 и H_a^0 при УФ облучении появляется анизотропный центр, спектр ЭПР которого напоминает спектр Н-центров. Однако вместо семи групп линий, характерных для Н-центров, наблюдалось только пять. Так как этот центр имел термическую стабильность выше, чем U_2 -центры, и нагревание до 110 К не изменяло полосу поглощения этих центров с максимумом при 3,55 эВ, то авторам [9] удалось получить ЭПР спектр, на который не накладывались спектры других центров. В спектрах поглощения наблюдались полосы, близкие к полосам поглощения H_A -центров [246], однако нагрев до 110 К не приводил к их разрушению. H_A -центры в кристаллах KCl-Na разрушаются при 113 К [290]. По предварительным данным этот центр был представлен как молекулярный ион $(HCl)^-$, расположенный рядом с Na.

Принимая во внимание ЭПР измерения [9], которые, к сожалению, носят предварительный характер, можно полагать, что H_x^- -центры имеют спектр ЭПР (а значит, и структуру), очень похожий на спектр ЭПР междоузельных атомов галоида (H^- -центров), т.е. молекула $(HX)^-$ располагается в направлении $\langle 110 \rangle$ и слабо взаимодействует еще с двумя ближайшими галоидами в этом направлении $(HX)^- X_2^-$. В этом случае H_x^- -центры можно рассматривать как гетероядерные H^- -центры, у которых один из галоидов заменен водородом.

Основная проблема в этой модели [246] заключается в том, что в спектрах ИК-поглощения наблюдается одна колебательная мода, хотя для молекулы $(HX)^-$ следует ожидать ряда колебательных мод активных в ИК-поглощении. Если модель верна, в ИК-спектрах, по-видимому, следует ожидать появления продольной колебательной моды, связанной с растяжением молекулы вдоль ее оси.

Рассмотрим структурные особенности междоузельных атомов водорода (H_i^0 -центров) и галоида (H^- -центров) на примере KCl . Междоузельные атомы галоида не имеют устойчивой конфигурации в центре куба, релаксируют с образованием квазимолекулярного состояния X_2^- , при этом атом смещается из междоузлия, так что ось молекулы имеет направление $\langle 110 \rangle$ [291].

H_i^0 -центры, напротив, имеют устойчивую конфигурацию в центре куба и изотропно взаимодействуют с четырьмя эквивалентными ионами галоида. Причины релаксации междоузельных атомов галоида заключаются, во-первых, в более сильном, по сравнению с водородом, ковалентном взаимодействии с ионами галоидов ближайшего окружения и, во-вторых, р-состояние атома галоида приводит к выделенному направлению взаимодействия с ближайшими галоидами, что и обеспечивает легкую релаксацию с образованием молекулы X_2^- и смещением атома из междоузлия. Атомы водорода имеют сферически симметричное s-основное состояние и поэтому изотропно взаимодействуют с четырьмя ионами галоида, а также из-за меньших размеров имеют слабое ковалентное взаимодействие с окружающими ионами, что затрудняет процесс релаксации.

В связи с этим междоузельные атомы галоида в ЦГК обнаружены только в "релаксированном" состоянии, в то время как H_i^0 -центры находятся в "нерелаксированной" форме.

Однако результаты изучения H_x^- -центров показывают, что возможно получение при определенных условиях для междоузельных атомов водорода устойчивой конфигурации, близкой к той, что имеется для междоузельных атомов галоида, т.е. получение H_i^0 -центров в "релаксированном" состоянии. Рассматривая H_x^- -центры как "релаксированное" состояние H_i^0 -центра, надо полагать, что между этими состояниями существует довольно высокий энергетический барьер, предотвращающий взаимное преобразование центров в широком диапазоне температур.

H_x^- -центры в кристаллах KCl разрушаются в температурном диапазоне 180–200 К, при этом их разрушение не сопровождается увеличением U-центров. Разрушение H_x^- -центров, по-видимому, можно связать с $H_x^- \rightarrow H_i^0$ преобразованием с последующим объединением последних в междоузельные молекулы водорода (H_{2i}^0).

Возможность существования одновременно релаксированного и нерелаксированного состояний, отделенных энергетическим барьером, ранее была обнаружена при изучении экситонов в иодидах щелочных металлов. В этих кристаллах при гелиевых температурах наблюдается одногалоидный нерелаксированный экситон, который отделен небольшим энергетическим барьером ($\sim 0,01$ эВ) от релаксированного состояния двухгалоидного экситона [3,32]. В случае междоузельных атомов водорода величина этого барьера значительно больше.

4.4. ИК-ПОГЛОЩЕНИЕ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

Вследствие слабого ковалентного взаимодействия между U_2 -центрами и ближайшими ионами галоида происходит перераспределение электронной плотности, в результате которого истинный заряд на водороде становится отличным от нуля. Это приводит к тому, что в ИК-спектрах поглощения при больших концентрациях H_i^0 -центров можно наблюдать полосы поглощения, связанные с локальными колебаниями атома водорода [224]. Первое экспериментальное доказательство существования локальных колебаний междоузельных атомов водорода дано в работе [296], в которой были измерены спектры инфракрасного поглощения кристаллов CaF_2 с концентрацией водорода 10^{19} см⁻³. В "свежих" образцах наблюдались две линии поглощения при 965 и 1919 см⁻¹, связанные с локальными колебаниями иона водорода H_x^- в анионном узле (основная частота и первый обертоны). Рентгеновское облучение приводит к уменьшению интенсивности этих полос поглощения и в спектре появляется новая полоса поглощения с максимумом 640 см⁻¹ при 100 К, связанная с локальными колебаниями атомов водорода, находящихся в междоузлии (H_i^0 -центров). Образование этой полосы поглощения коррелировало с увеличением сигнала ЭПР H_i^0 -центров и максимальная концентрация их составляла $3 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Разрушение H_i^0 -центров происходит при температурах выше 130 °С и одновременно наблюдается разрушение полосы поглощения 640 см⁻¹.

Зная концентрацию центров, которая определялась методом ЭПР, и интегральное поглощение под кривой, был определен заряд на атоме водорода, равный 0,07e [109,170].

ИК-поглощение междоузельных атомов водорода обнаружено и в щелочно-галоидных кристаллах. В KCl-SH⁻ [217] обесцвечивание SH⁻-центров при низкой температуре приводило к появлению полосы

поглощения с максимумом при 441 см^{-1} , которую авторы приписали поглощению H_i^0 -центров. Позднее ДЭЯР измерениями (из учета динамической части ковалентного взаимодействия) и измерениями комбинационного рассеяния были получены частоты локальных колебаний междоузельных атомов водорода в $\text{KCl} - 420$ и 437 см^{-1} соответственно, значения которых хорошо коррелируют с результатами по ИК-поглощению. Предварительные оценки заряда на атоме водорода на основе спектров поглощения дали величину около $0,25e$ [294], в последующем они были исправлены и величина заряда составляла менее $0,1e$ [122].

Детальное исследование локальных колебаний междоузельных атомов водорода было проведено в серии работ по комбинационному рассеянию света [156, 157]. Был предложен метод [338] идентификации симметрии локального колебания, который успешно был применен к изучению возмущенных H_i^0 -центров [142, 339].

Невозмущенные U_2 -центры в щелочно-галогидных кристаллах типа NaCl имеют точечную группу симметрии T_d . Поэтому основной колебательный уровень атома водорода представляет собой A_1 -состояние, а первый возбужденный – трехкратно вырожденное T_2 -состояние. Колебательный переход $\text{A}_1 \rightarrow \text{T}_2$ активен как в спектрах поглощения, так и в комбинационном рассеянии. В спектрах комбинационного рассеяния невозмущенных H_i^0 -центров наблюдается одна линия, соответствующая локальному колебанию междоузельного атома водорода. Поляризационными измерениями показано, что она соответствует трехкратно вырожденной локальной моде, имеющей симметрию T_2 [156]. Соотношение между частотами локальных колебаний H_i^0 - и D_i^0 -центров приблизительно соответствует обычному соотношению $\omega(\text{H})/\omega(\text{D}) \approx \sqrt{2}$ (табл. 4.11).

В щелочно-галогидных кристаллах, дополнительно активированных более тяжелыми ионами галогенов (X), возможно получение возмущенных $\text{H}_i^0(\text{X})$ -центров. При этом симметрия центра понижается с T_d до C_{3v} и трехкратно вырожденная локальная мода U_2 -центра T_d расщепляется на двухкратно вырожденное колебание E , при котором атом колеблется в плоскости перпендикулярной линии, соединяющей его с примесным галогеном, и на невырожденное колебание A_1 , при котором атом колеблется вдоль этой линии.

Как и при измерениях ЭПР и спектров поглощения в кристаллах после обесцвечивания OH^- -центров, в спектрах комбинационного рассеяния наблюдается линия, обусловленная T_2 модой невозмущенных H_i^0 -центров. Последующий нагрев до температуры, близкой к температуре подвижности междоузельных атомов водорода, приводит к уменьшению интенсивности этого пика и появлению двух новых пиков на кривой комбинационного рассеяния, связанных с A_1 и E колебательными модами. В кристаллах, дополнительно активированных большой концентрацией примесных галогенов, образуются возмущенные H_i^0 -центры, в которых замещено два основных галогена $-\text{H}_i^0(\text{XX})-$

Таблица 4.11. Частоты локальных колебаний возмущенных и невозмущенных H_1^0 -центров в щелочно-галогидных кристаллах и фторидах щелочно-земельных металлов, $см^{-1}$

Кристалл	Теория	H_1^0		$H_1^0(X)$		$H_1^0(XX)$	D_f^0	Источник
		T_2	E	A_1	B			
LiF	1475							122
NaF	1443							122
KF	1183							122
RbF	1067							122
LiCl	787							122
NaCl	572							122
KCl	423	523						156
		437						122
KCl- Γ		439	439	418				339
KCl-Br		437	437	421	415			339
RbCl	389							122
RbCl- Γ		399						156
		398	409	363	323			339
RbCl-Br		398	398	375				339
NaBr		441						156
KBr		369					263	156
KBr- Γ		366	372	335	320			339
RbBr		334						156
RbBr- Γ		330	345	284	269			339
KI		258					189	156
RbI		237						156
CaF ₂	633	640						170
SrF ₂	498							170
BaF ₂	422							170

центры. Симметрия такого центра понижается до C_{3v} и в спектрах комбинационного рассеяния наблюдается один пик, связанный с колебательной модой В. Частоты локальных колебаний возмущенных и обычных H_1^0 -центров представлены в табл. 4.11.

4.5. H_2^0 -ЦЕНТРЫ

Атомарные водородные центры, занимающие катионный узел, образуются в щелочно-галогидных кристаллах с OH^- - или SH^- -ионами, дополнительно легированных двухвалентными катионами (Ca^{2+} , Sr^{2+}). Избыточный заряд примесного металла компенсируется катионной вакансией, расположенной в соседнем узле в направлении $\langle 110 \rangle$.

Создание H_2^0 -центров происходит в два этапа: на первом при температуре 8–10 К УФ светом разрушаются SH^- (или OH^-)-центры для создания междоузельных атомов водорода; далее, на втором, температура кристалла поднимается до 100 К, что приводит к диффузии H_1^0 -

Таблица 4.12. g-фактор, полуширина линий ЭПР (ΔB), константы СТ взаимодействия a_p и энергии активации ΔE H_c^0 -центров в кристаллах KCl [315] и RbCl [187]

Параметры	KCl		RbCl
	$H_c^0(Sr^{++})$	$H_c^0(Ca^{++})$	$H_c^0(Ca^{++})$
g	2,0016	2,0018	2,0019
a_p , мТ	49,94	49,95	49,83
ΔB , мТ	1,6	1,6	1,13
ΔE , мЭв	26 ± 1	25 ± 2	17 ± 2

Таблица 4.13. Константы ССТ и квадрупольного взаимодействия H_c^0 -центров в кристаллах KCl [315] и RbCl [187], МГц

Константы	KCl (T=43 K)						RbCl (T=80 K)	
	$H_c^0(Sr^{++})$			$H_c^0(Ca^{++})$			$H_c^0(Ca^{++})$	
	$\alpha^{35}Cl$	$\beta^{35}Cl$	$\gamma^{35}Cl$	$\alpha^{35}Cl$	$\beta^{35}Cl$	$\alpha^{35}Cl$	$\beta^{35}Cl$	
a/h	7,619	6,771	5,909	7,84	6,72	5,914	5,066	
b/h	2,064	1,845	1,488	2,10	1,83	1,733	1,498	
b'/h	0,005	-0,002	-0,005			0	0	
q/h	0,208	0,220	0,361	0,21	0,22	0,166	0,179	
q'/h	-0,009	-0,016	-0,383	-0,01	-0,02	0,010	0,022	

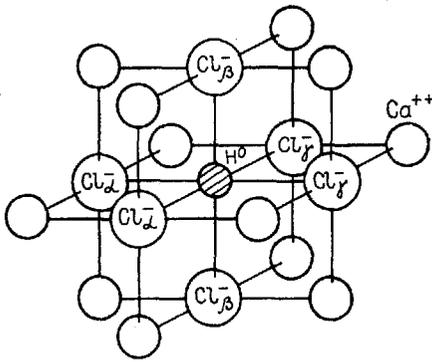
центров, которые затем захватываются катионными вакансиями, расположенными около двухвалентного металла. Образовавшиеся H_c^0 -центры термически более устойчивы и в кристаллах KCl и RbCl разрушаются около 160 К [315].

В спектрах ЭПР H_c^0 -центров наблюдается дублет, обусловленный СТ взаимодействием неспаренного электрона с протоном, а ССТ структура обычно не наблюдается, так как взаимодействие с ближайшими шестью ядрами галоида мало. На аппаратуре с высоким разрешением в спектре ЭПР $H_c^0(Sr^{++})$ -центров в KCl удалось наблюдать частично разрешенную суперсверхтонкую структуру [315]. Параметры спектров ЭПР H_c^0 -центров представлены в табл. 4.12. Константы ССТ и квадрупольного взаимодействия определялись с помощью ДЭЯР для H_c^0 - и D_c^0 -центров в кристаллах KCl и RbCl (табл. 4.13) [189].

Анализ угловых зависимостей ДЭЯР спектров показал, что наличие рядом с водородом примесного двухвалентного металла приводит к понижению симметрии центра. При этом ядра ближайших галоидов находятся в неэквивалентных позициях по отношению к центру вакансии, и ССТ структура может быть описана взаимодействием с тремя различными парами ядер галоида, которые обозначаются α , β , γ (рис. 4.30).

Различия в константах ССТ взаимодействия трех типов ядер галоида качественно объясняются искажениями решетки вокруг атома водорода в катионном узле. Из-за эффективного отрицательного заря-

Рис. 4.30. Структура H_c^0 -центра в $KCl(Ca^{++})$ [315].



да катионной вакансии происходит отталкивание ближайших шести отрицательных ионов и расчеты дают смещение ионов галоида в направлении, близком к $\langle 100 \rangle$ на 6–8% постоянной решетки [315].

Наличие в соседнем узле двухвалентного металла приводит к дальнейшему некубическому искажению окружения атома водорода. γ -ядра, распо-

ложенные в соседних с двухвалентным металлом узлах, смещаются по направлению к Me , тем самым увеличивается расстояние от этих ядер до атома водорода. При смещении α -пары ядер, наиболее удаленных от примесного металла и расположенных в той же плоскости, что и γ -ядра, происходит уменьшение расстояния $H_c^0-X^-$ (где X^- – ион галоида).

Поскольку ССТ взаимодействие определяется интегралами перекрывания между орбиталями водорода и галоидов, то уменьшение расстояния $H_c^0-X^-$ приводит к увеличению констант ССТ взаимодействия. Поэтому α -ядра обнаруживают наибольшую величину ССТ взаимодействия, а γ -ядра – наименьшую. β -пара ядер испытывает наименьшее возмущение со стороны двухвалентного металла, и константы ССТ взаимодействия имеют промежуточное значение (см. табл. 4.13). Как и в случае H_i^0 -центров, наблюдается изотопический эффект при замене водорода дейтерием и у дейтериевых центров также отмечается более слабое ССТ взаимодействие.

В отличие от междоузельных атомов водорода, для которых ССТ взаимодействие не зависит от температуры, для обоих узельных атомов водорода (H_c^0 - и H_a^0 -центров) наблюдается отчетливая температурная зависимость. На первый взгляд, из-за расширения кристалла и увеличения параметров решетки, следует ожидать с увеличением температуры уменьшение ССТ взаимодействия, однако обычно этот эффект небольшой. С возрастанием температуры наблюдается увеличение как изотропных, так и анизотропных констант. В $RbCl$ в диапазоне с 20 до 90 К ССТ взаимодействие изменяется на 5%. Зависимость следует экспоненциальному закону, что указывает на то, что процесс происходит с энергией активации ΔE (см. табл. 4.12). При этом энергия в пределах ошибки измерения не зависит от типа двухвалентного катиона (Ca , Sr).

Увеличение ССТ взаимодействия H_c^0 -центров объясняется термической заселенностью более высоких локальных колебательных уровней, что приводит к увеличению амплитуды колебаний и возра-

станию динамического вклада в ССТ взаимодействие. Для узельных атомов водорода энергия локальных колебаний $h\nu_0$ должна быть близкой к тепловой (в отличие от H_i^0 -центров, для которых $h\nu_0 \gg kT$), что является причиной сильной зависимости колебаний от температуры. Однако экспериментальных данных по оптическому исследованию локальных колебаний узельных атомов водорода нет. Оценка частоты локальных колебаний H_α^0 - и H_c^0 -центров в кристаллах KCl из температурных зависимостей ССТ взаимодействия дает величины 177 и 199 см^{-1} соответственно [308]. Теоретические расчеты дают более высокие значения: 222 см^{-1} для H_α^0 - и 345 см^{-1} для H_c^0 -центров.

Глава 5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА С ДОРАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Радиационное облучение или освещение УФ светом при низкой температуре щелочно-галогидных кристаллов, активированных водородом, приводит к образованию $F - H_i^0$ или $\alpha - H_i^-$ пар. При термическом отжиге этих центров имеют место два процесса:

1. Междоузельные ионы водорода (U_1 -центры), когда становятся термически нестабильными, рекомбинируют с анионными вакансиями: наблюдается уменьшение α -полосы поглощения с одновременным увеличением концентрации U -центров. Термический отжиг $\alpha - H_i^-$ пар имеет несколько характерных стадий, связанных с различным взаимным расположением $\alpha - H_i^-$ пар [131, 132].

2. Междоузельные атомы водорода (U_2 -центры) становятся подвижными в большинстве кристаллов при температурах несколько выше 77 К и не рекомбинируют с F-центрами, концентрация которых остается неизменной до комнатной температуры и выше [230]. Особенности термического отжига $\alpha - H_i^-$ и $F - H_i^0$ пар показаны на рис. 5.1.

Отсутствие ярко выраженного взаимодействия между F- и H_i^0 -центрами, приводящего к рекомбинации этих центров [115, 276], предполагает участие подвижных междоузельных атомов в образовании новых дефектов. Обычно полагают, что при диффузии H_i^0 -центров образуются междоузельные молекулы водорода (H_{2i}^0 -центры), которые не регистрируются ни ЭПР, ни оптическими

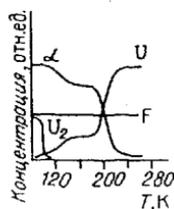


Рис. 5.1. Температурная зависимость изменения концентраций α -, U -, F - и U_2 -центров в кристаллах $KBr-NH^-$ [230].

методами. Однако в ряде случаев подвижные H_i^0 -центры могут взаимодействовать с дорадиационными дефектами с образованием новых центров, изучение которых возможно и ЭПР, и оптическими методами. Ряд таких центров и будет рассмотрен в этой главе.

5.1. H_2S^- -ЦЕНТРЫ

В щелочно-галоидных кристаллах с примесью SH^- диффузия междоузельных атомов водорода приводит к образованию H_2S^- -центров:



Исследование этих центров с помощью ЭПР в кристаллах KCl, KBr и KI проведено Хаусманом [171, 173]. Центр имеет в хорошем приближении ось, проходящую через два протона, в направлении $\langle 111 \rangle$. На рис. 5.2 представлена модель H_2S^- -центра.

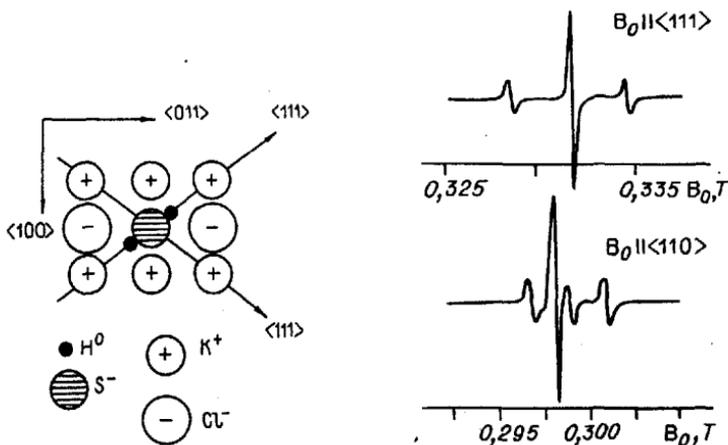
Спектр ЭПР в общем случае для различных направлений $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ содержит две группы по четыре линии. И только при $V_0 \parallel \langle 111 \rangle$ для $\varphi=0$ (где φ - угол между осью, соединяющей два протона H_2S^- -центра и направлением магнитного поля V_0) наблюдаются три линии с примерным соотношением интенсивностей 1:5,5:1. Анализ показывает, что результаты объясняются наложением двух спектров, связанных с S^- - и H_2S^- -ионами. Спектры ЭПР для двух ориентаций H_2S^- -центра относительно направления магнитного поля ($\varphi=0$ и $\varphi=90^\circ$) показаны на рис. 5.3.

Для обоих центров S^- и H_2S^- можно ожидать приблизительно одинаковую величину g-фактора. H_2S^- -ион имеет два ядра водорода с ядерным спином $I=1/2$ и ядро серы с ядерным спином $I=0$ (природное содержание изотопов серы ^{32}S - 95% и ^{34}S - 4,2% с $I=0$, а только ^{33}S - 0,75% с $I=3/2$). Следовательно, для H_2S^- -центров следует ожидать три линии с соотношением интенсивностей 1:2:1 и, принимая во внимание наложение одиночной линии S-ионов, суммарное соотношение интенсивностей 1:6:1, что приблизительно и наблюдается при $V_0 \parallel \langle 111 \rangle$ для $\varphi=0$.

Наилучшее разрешение СТ-структуры наблюдается при 20 К, более низкие температуры приводят к быстрому насыщению сигнала, в то время как при 77 К линии сильно уширяются. Наложение в спектрах ЭПР сигналов от S^- и H_2S^- -центров показано Хаусманом [171] и по различному поведению этих сигналов при насыщении, а также при

Таблица 5.1. Параметры ЭПР-спектров H_2S^- -центров

Кристалл	Центр	g_{\parallel}	g_{\perp}	A, МГц		Источник
				A_{\parallel}	A_{\perp}	
KCl	H_2S^-	1,9865	2,2055	92,6	61,03	171
KBr	S^-/H_2S^-	1,9841	2,2247	91,9	62,9	171
KI	S^-/H_2S^-	1,983	2,249	81,7	87,4	173



Р и с. 5.2. Структура H_2S^- -центра [171].

Р и с. 5.3. Спектр ЭПР H_2S^-/S^- -центров в $KCl-SH^-$ при 21 К [171].

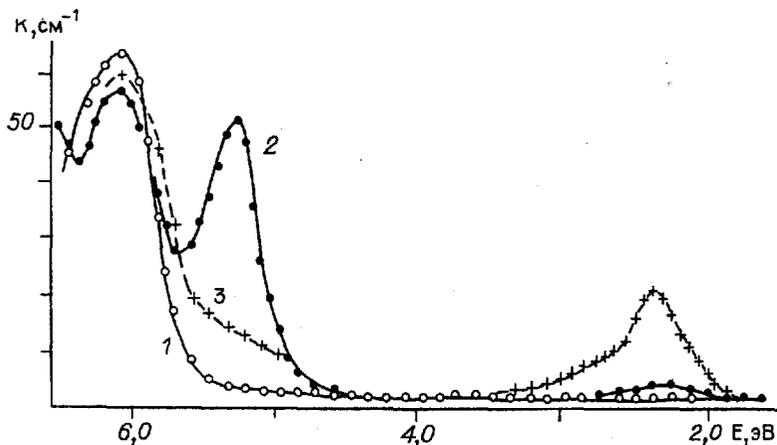
использовании изотопов $^{33}S^-$ и дейтерия D . Величины g -факторов и констант сверхтонкого расщепления для кристаллов KCl и KBr приведены в табл. 5.1. Для кристаллов KBr и KI [173] автору не удалось разделить центральную линию S^- - и H_2S^- -сигналов ЭПР, поэтому приводится величина g -фактора для обоих центров.

В кристаллах KCl , активированных SeH^- -ионами, разрушение междоузельных атомов водорода не сопровождается образованием похожих H_2Se^- -центров, по-видимому, вследствие больших размеров этой молекулы и, следовательно, химической нестабильности этих центров. Хаусман [171] провел исследование кристаллов KCl , активированных гидроксидом, с целью получения центров, аналогичных S^- , H_2S^- или Se^- . Однако результаты были отрицательными. Центры, аналогичные H_2S^- -ионам в щелочно-галогидных кристаллах, активированных гидроксидом, обнаружены позднее и будут рассмотрены в следующем разделе.

5.2. H_2O^- -ЦЕНТРЫ

Взаимодействие подвижных междоузельных атомов водорода с OH^- -ионами изучено в кристаллах KCl , KBr , $RbCl$ и $RbBr$ с помощью оптических методов [154, 155, 248, 280, 281] и в кристаллах KCl с помощью ЭПР и ДЭЯР измерений [280, 281]. Основные исследования проведены с кристаллами KCl , результаты которых мы в основном и будем использовать.

На рис. 5.4 показано последовательное преобразование центров в кристаллах $KCl-OH^-$. Оптическое обесцвечивание OH^- -центров при 80 К приводит к образованию междоузельных атомов водорода. При нагреве до 130 К атомы водорода становятся подвижными и взаимодействуют с OH^- -ионами с образованием H_2O^- -центров [280, 281]:

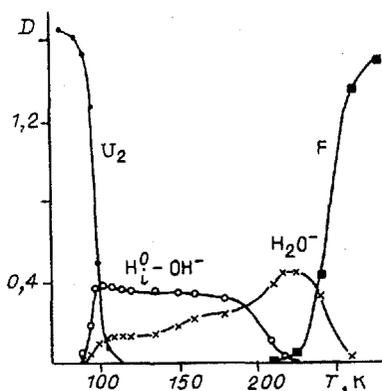


Р и с. 5.4. Спектры оптического поглощения KCl-OH^- при 77 К (1), после 30 мин облучения УФ светом 5,9 эВ (2) и последующего отжига при 180 К (3) [281].



Однако U_2 -полоса поглощения разрушается не полностью и дальнейший нагрев до 180 К приводит к дополнительному увеличению концентрации H_2O^- -центров. H_2O^- -центры имеют ряд полос поглощения в районе поглощения F-центров (см. рис. 5.4). Поглощение H_2O^- -центров исследовано в кристаллах KCl , KBr , RbBr и RbCl [280, 281].

Наличие двух температурных интервалов в образовании H_2O^- -центров (как будет показано в следующем разделе, это характерно и для образования H_2^- -центров) предполагает, что процесс образования центров проходит через промежуточную стадию создания $\text{H}_1^0\text{-OH}^-$ комплекса [246, 248]. На рис.5.5 показан последовательный отжиг кристаллов KBr-OH^- после предварительного создания H_1^0 -центров фотообесцвечиванием при 77 К. При нагреве до 100 К в этих кристаллах наблюдаются разрушение U_2 -полосы поглощения и образование новых центров с полосой поглощения 4,97 эВ и полушириной 0,26 эВ при 77 К. Новая полоса поглощения несколько сдвинута в коротковолновую сторону относительно U_2 -полосы поглощения и связана, по-видимому, с поглощением H_1^0 -центров, возмущенных OH^- -ионами

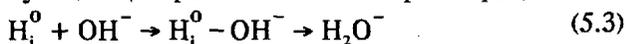


Р и с. 5.5. Температурная зависимость изменения концентраций U_2 -, H_2O^- -, F-, $U_2\text{-OH}^-$ -центров в кристаллах KBr-OH^- [248].

($\text{H}_1^{\circ} - \text{OH}^-$ комплекс). На первом этапе (~ 100 К) при разрушении H_1° -центров в основном образуются комплексы $\text{H}_1^{\circ} - \text{OH}^-$ и частично H_2O^- -центры.

На второй стадии отжига (около 130 К для КСl и 180 К для КВг) происходит разрушение полосы поглощения центров $\text{H}_1^{\circ} - \text{OH}^-$ и рост полосы поглощения, связанной с образованием H_2O^- -центров. Термическое разрушение H_2O^- -центров происходит при 220 К в кристаллах КСl и при 250 К в КВг. В КВг при термическом разрушении образуются только F-центры, и процесс разрушения, по-видимому, связан с перемещением молекулы воды в междуузлии. Образование молекулы воды в междуузлии должно сопровождаться появлением в ИК-спектрах поглощения характерных полос [279], однако подобные измерения не проводились. В кристаллах КСl термическое разрушение H_2O^- -центров сопровождается образованием более сложного набора центров – кроме F-полосы растет поглощение U- и OH^- -центров.

Предполагая [154], что все процессы происходят по кинетике первого порядка, были определены энергии активации образования и разрушения всех участвующих центров. В основных чертах процесс



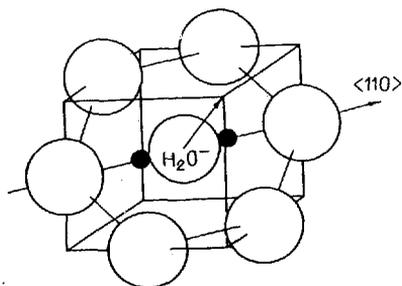
протекает в обоих кристаллах КСl и КВг одинаково, хотя и имеются некоторые особенности. Преобразование $\text{H}_1^{\circ} - \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^-$ в кристаллах КСl происходит со 100%-й эффективностью и небольшой величиной энергии активации ($\sim 0,19$ эВ). В кристаллах КВг энергия активации этого преобразования больше ($\sim 0,35$ эВ) и в H_2O^- -центры преобразуется только 50 % комплексов, при этом наблюдается увеличение концентрации U-центров. По-видимому, на второй стадии отжига в кристаллах КВг часть H_1° -центров освобождается и не участвует в образовании H_2O^- -центров.

Остановимся на экспериментальных данных, касающихся структуры и свойств H_2O^- -центров. Спектры ЭПР H_2O^- - и F-центров похожи [280, 281]. Наблюдается одна широкая линия без проявления какой-либо структуры. g-фактор изотропен и в пределах ошибки измерений соответствует g-фактору F-центра. Полуширина ЭПР полосы H_2O^- -центра сильно изменяется в температурном интервале 15 – 30 К. Результаты представлены в табл. 5.2. Полуширина (ΔB_T) подсчитана на основе данных ДЭЯР по обычной формуле [13] полуширины неоднородно уширенной линии. Наибольшие различия в ЭПР-спектрах F- и H_2O^- -центров, по-видимому, явились причиной отрицательного результата, полученного Хаусманом, по образованию H_2O^- -центров [171] (см. раздел 5.1). Измерения ДЭЯР были проделаны также при двух температурах и представлены в табл. 5.2. При температурах выше 30 К спектр имеет угловую зависимость и характер, показывающий кубическую симметрию центра. По сравнению с F-центрами константа взаимодействия для К несколько уменьшается, а для Сl слегка увеличивается. При охлаждении линии ДЭЯР уширяются и полностью исчезают при 30 К.

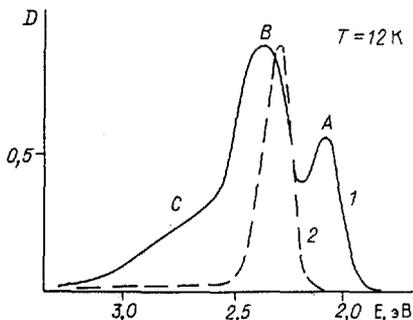
Т а б л и ц а 5.2. Результаты ЭПР и ДЭЯР измерений H_2O^- - и F-центров в кристаллах KCl [281]

Ядро	Параметры ЭПР и ДЭЯР, МГц	H_2O^-		F
		T=7 К	T=58 К	T=78 К [205]
	$\Delta B, 10^{-4}\text{T}$	1,9960	1,9960	1,9961
	$\Delta B_{\text{теор}}, 10^{-4}\text{T}$	55	40,6	47
		53,9	38,8	43,6
^1H	a/h	34,47	18,74	
	b/h	15,70	0	
	b'/h	0,81	0	
^{39}K	a/h	A:27,77 B:21,74	17,10	20,72
	b/h	A:1,24 B:0,99	0,77	0,92
	q/h		-0,055	+0,183
^{35}Cl	a/h		7,06	6,90
	b/h		0,54	0,52
	b'/h		0,015	0,017
	q/h		-0,14	-0,024
	q'/h		+0,10	-0,008

Ниже 15 K наблюдается полностью измененный спектр ДЭЯР. Линии К расщепляются на две хорошо разрешенные группы А и В (см. табл. 5.2). Следовательно, шесть ближайших ионов перестали быть эквивалентными. Анализ показывает, что обе группы А и В содержат по три приблизительно эквивалентных ядра калия и основная ось центра ориентирована в направлении $\langle 111 \rangle$. При 7 К СТ взаимодействие проявляет сильную анизотропию. Основной осью z СТ взаимодействия является направление $\langle 11\delta \rangle$ с $\delta = 5^\circ 35'$. Если допустить, что быстрый обмен между двумя протонами в молекуле воды дает только одну ось СТ взаимодействия, то результаты по анизотропной структуре показывают, что линия, соединяющая два протона, лежит приблизительно в одном из трех направлений $\langle 110 \rangle$ (отклонение равно $5^\circ 35'$), перпендикулярных дипольной оси $\langle 111 \rangle$ молекулы. Центр



Р и с. 5.6. Структура H_2O^- -центра.



Р и с. 5.7. Спектры поглощения H_2O^- -центров в KCl (1) при 12 К (1) и F-центров (2) [280].

принадлежит к точечной группе симметрии C_{2v} . На рис. 5.6 учтены ионные радиусы молекулы воды и окружающие ионы хлора. Видно, что молекула имеет достаточно свободного места в пределах анионной вакансии, что, вероятно, должно приводить к внецентровому положению, по крайней мере, в направлении оси молекулы.

В спектре ДЭЯР D_2O^- -центров наблюдаются небольшие изменения в константах ССТ взаимодействия с ближайшими ионами. Эти изменения обусловлены различием в амплитуде локальных колебаний H_2O^- и D_2O^- -центров. Однако в отличие от H_1^0 -центров [306] все константы ССТ взаимодействия несколько выше в случае D_2O^- -центров. Схожесть ЭПР- и ДЭЯР-спектров F- и H_2O^- -центров однозначно указывает на F-природу последнего, т.е. H_2O^- -центр можно рассматривать как возмущенный F-центр, захвативший молекулу воды ($F(H_2O)$). Сильное изменение и появление анизотропии в спектре ДЭЯР при уменьшении температуры с 30 до 15 К связано с различным состоянием молекулы воды. При высоких температурах молекула быстро вращается, тогда как при низких находится в фиксированном положении, посредством чего нарушается кубическая симметрия. Если вращение молекулы воды рассматривать как переориентацию между различными эквивалентными положениями, протекающую при температурах жидкого гелия с постоянной времени порядка секунд [281], а при азотных температурах значительно быстрее, что приводит к отсутствию анизотропии в спектрах ЭПР и ДЭЯР, то высокотемпературные параметры СТ взаимодействия должны быть средними величинами, взятыми по объему от низкотемпературных параметров СТ взаимодействия. Однако такого соответствия не наблюдается. По-видимому, охлаждение до низких температур приводит не только к закреплению молекулы, но и изменению ее состояния.

Спектр поглощения H_2O^- -центров в кристаллах KCl при 4 К показан на рис. 5.7. Хорошо различаются две основные полосы поглощения А и В и слабая С. D-полоса поглощения ясно обнаруживается только с помощью электрооптических измерений, выполненных при 2,6 К [281]. Поглощение H_2O^- -центров можно рассматривать как возмущенные переходы F-центра и значит оно обусловлено оптическим переходом с s- на p-подобный возбужденный уровень. Электрооптические измерения показывают анизотропию оптического поглощения, которую можно объяснить расщеплением трехкратно вырожденного p-состояния. При этом оптический переход А ориентирован в направлении $\langle 111 \rangle$ параллельно дипольной оси молекулы, а В-переход — перпендикулярно этому направлению. Без приложенного электрического поля ось молекулы ориентирована в любом из восьми направлений $\langle 111 \rangle$, наблюдается изотропный спектр поглощения с соотношением А:В = 1:2. Сильное электрическое поле ($E \sim 140$ кВ/см) в направлении $\langle 111 \rangle$ выстраивает диполи в этом направлении. Поведение С- и В-полос поглощения похоже между собой во всех электрооптических измерениях и разница в энергиях между ними 0,45 эВ для H_2O^- и 0,32 эВ для D_2O^- -центров соответствует колебательной частоте симметричной моды растяжения молекулы воды. То есть С-полоса поглощения может являться вибронной боковой полосой В-оптическо-

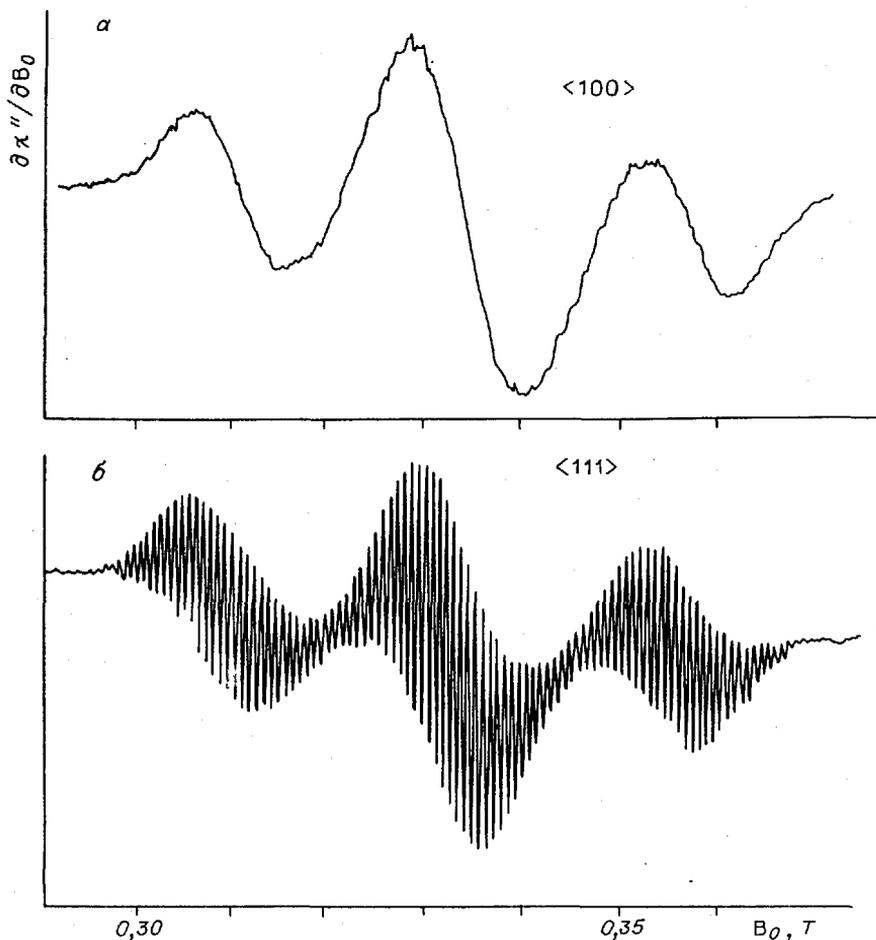


Рис. 5.8. Спектры ЭПР H_2^- -центров в LiF с природным содержанием лития [117].
 $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$ (а), $B_0 \parallel \langle 111 \rangle$ (б), $T=295$ К, $\nu_0=9343,8$ МГц.

го перехода. Слабая D-полоса имеет сильный дихроизм в электрическом поле при $E \parallel \langle 100 \rangle$ и природа ее не ясна.

Свечение H_2O^- -центров не обнаружено, при оптическом возбуждении они легко разрушаются [155, 248] с небольшой энергией активации (порядка 0,01 эВ) при температурах выше 120 К.

5.3. H_2^- -ЦЕНТРЫ

В кристаллах фтористого лития, активированных водородом, рентгеновское облучение при комнатной температуре или при 80 К с последующим нагревом выше 110 К приводит к образованию водородных центров, имеющих триплетный спектр ЭПР. Кривые а и б на рис. 5.8 получены в кристаллах $\text{LiF}-\text{H}^-$ с природным содержанием лития

при ориентации магнитного поля B_0 вдоль $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, соответственно. В обоих спектрах наблюдаются три широкие линии с соотношением интенсивностей 1:2:1 и константой СТ взаимодействия $a = 230 \cdot 10^{-4}$ Т. Этот факт указывает, что неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными ядрами водорода ($I=1/2$). При ориентации $B_0 \parallel \langle 111 \rangle$ каждая широкая полоса расщепляется на много линий, обусловленных ССТ взаимодействием с ближайшими соседями. Среднее расщепление между линиями составляет $7,5 \cdot 10^{-4}$ Т. ССТ структура сильно зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. Подобная зависимость ССТ структуры от ориентации кристалла наблюдается в кристаллах LiF для F-центров. ССТ структура в случае F-центров возникает при взаимодействии электрона с ядрами лития, расположенными в первой сфере, и ядрами фтора – во второй координационной сфере [200].

Можно предположить, что и в случае триплетного спектра ССТ структура возникает при взаимодействии неспаренного электрона с ядрами двух координационных сфер. Для проверки этого предположения были изучены ЭПР спектры этих центров в кристаллах фтористого лития, обогащенных изотопом ${}^6\text{Li}$ (природный литий содержит 93% ${}^6\text{Li}$ и 7% ${}^7\text{Li}$).

ЭПР-спектр кристаллов ${}^6\text{LiF-H}^-$, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре, показывает хорошо разрешенную ССТ структуру, совершенно отличную от той, что наблюдается для кристаллов LiF-H⁻ с природным содержанием лития. Однако изменения, которые произошли со спектром при замене изотопов лития, аналогичны тем, что происходят в случае F-центров. Спектры ЭПР кристаллов ${}^6\text{LiF-H}^-$, облученных рентгеновским излучением при 295 К, показаны на рис. 5.9. Кривая а получена для $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$, а на кривой б изображена низкопольная компонента триплета для $B_0 \parallel \langle 111 \rangle$. Среднее расщепление между линиями (кривая в) составляет $3,1 \cdot 10^{-4}$ Т. Для ориентации $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$ каждая широкая полоса содержит (как и в случае F-центров в кристаллах LiF [200]) девять разрешенных линий ССТ структуры со средним расстоянием между пиками $26,7 \cdot 10^{-4}$ Т (см. рис. 5.9, в).

Принимая во внимание эти результаты, можно сделать вывод [117], что ССТ структура, наблюдаемая в кристаллах ${}^6\text{LiF-H}^-$, аналогична ССТ структуре F-центров и возникает при взаимодействии неспаренного электрона с ядрами первой и второй координационных сфер и, следовательно, спектр ЭПР обусловлен H_2^- -центрами.

Необходимо отметить, что не следует ожидать разрешения индивидуальных линий ССТ структуры, а многие линии объединяются в относительно небольшое число групп, которые и составляют разрешенную ССТ структуру F- [200] и H_2^- -центров. Однако, как и в случае F-центров, можно ожидать, что наблюдаемые расщепления прямо связаны с изотропными константами ССТ взаимодействия с ядрами первой и второй сфер [200]. Константы ССТ взаимодействия для F-центров и

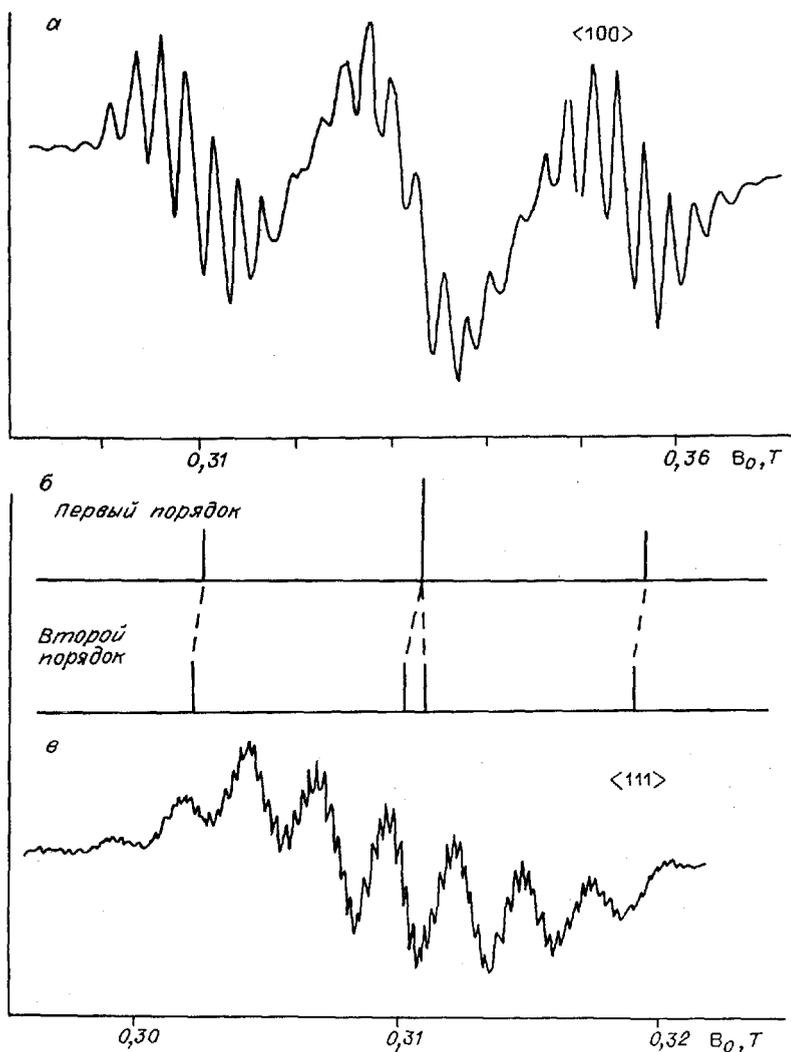
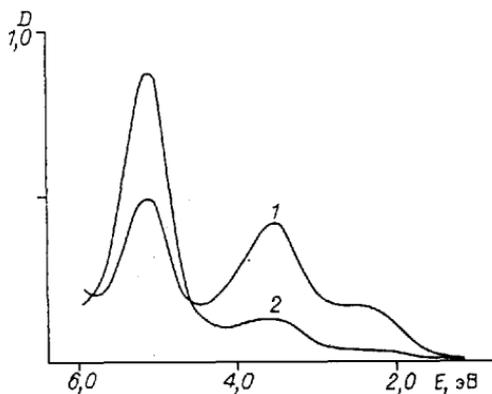


Рис. 5.9. Спектры ЭПР H_2^- -центров в ${}^6\text{LiF}$ [117].

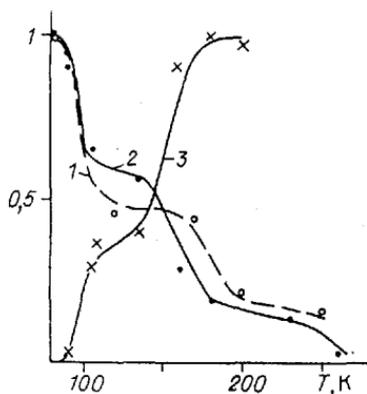
а, в - $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$ (а), низкочастотная компонента триплета при $B_0 \parallel \langle 111 \rangle$ (в), $T=295$ К, $\nu_0 = 9343,8$ МГц, б - положение и соотношение интенсивностей для расщепления первого и второго порядков.

расщепления между линиями для F^- и H_2^- -центров представлены в табл.5.3.

Как видно из табл.5.3, изотропные ССТ константы можно грубо оценить из расщеплений между пиками ССТ структуры F^- -центров. Особенностью ${}^6\text{LiF}$ является тот факт, что из спектров ЭПР F^- -центров можно независимо сделать оценку изотропных констант первой и второй координационных сфер. Следуя Каплану [200], можно полагать,



Р и с. 5.10. Спектры поглощения кристаллов LiF-H⁻ при 80 К, облученных рентгеновским излучением (1) с последующим нагревом до 170 К (2) [22].



Р и с. 5.11. Температурная зависимость изменения ЭПР сигнала H₂⁻-центров (1), поглощения 3,5 (2) и 5,05 (3), отн. ед. [22].

что наибольшее расщепление (см. рис. 5.9, ⁶LiF, V₀ || <100>) связано с изотропным взаимодействием с ядрами фтора ($a_F^{19} \sim 26,7 \cdot 10^{-4}$ Т). Расщепления для V₀ || <111> – результат изотропного взаимодействия с ядрами лития ($a_{Li}^6 \sim 3,1 \cdot 10^{-4}$ Т, $a_{Li}^7 \sim 7,5 \cdot 10^{-4}$ Т).

Поскольку неспаренный электрон H₂⁻-центра распределен по многим сферам ближайшего окружения как и для F-электрона, то следует ожидать, что спектры поглощения H₂⁻-центров будут представлять собой возмущенную F-полосу поглощения (как и в случае H₂O-центров [281]).

Спектр поглощения LiF-H⁻, облученных при 80 К, состоит из трех полос поглощения: F-полоса с максимумом при 5,0 эВ и двух дополнительных при 3,5 и 2,4 эВ (рис. 5.10, кривая 1). Было показано, что полосы поглощения при 3,5 и 2,4 эВ связаны с H₁⁰-центрами [22]. Выше 110 К эти полосы поглощения вместе с ЭПР сигналом H₁⁰-центров отжигаются, а появляются ЭПР сигнал H₂⁻-центров и полоса поглощения с максимумом 5,05 эВ. H₂⁻-центры создаются при термичес-

Таблица 5.3. Значения изотропной константы ССТ взаимодействия (а) для F-центров и величины расщеплений между линиями ССТ структуры для F- и H₂⁻-центров в кристаллах LiF

Координационная сфера	Ядро	а, 10 ⁻⁴ Т	Расщепление, 10 ⁻⁴ Т	
			F-центр [200]	H ₂ ⁻ -центр [117]
1	⁷ Li	13,94	14,7	7,5
2	¹⁹ F	37,80	39,1	26,7
1	⁶ Li	5,279	5,6	3,1

ком разрушении H_1^0 -центров. Процесс их образования можно интерпретировать как реакцию взаимодействия подвижных междоузельных атомов водорода и U-центрами:



Образование H_2^- -центров, как и H_2O^- , происходит в два этапа, что, по-видимому, связано с предварительным закреплением междоузельного атома водорода около U-центра с формированием комплекса H_1^0-U . На рис.5.11 показаны температурные зависимости изменения ЭПР сигнала H_1^0 атомов водорода, полос поглощения 3,5 и 5,05 эВ.

Положение полосы поглощения 5,05 эВ слегка сдвинуто в коротковолновую сторону относительно поглощения F-центров. Выше 390 К H_2^- -центры разрушаются. Исчезновение ЭПР сигнала этих центров коррелирует с разрушением полосы поглощения 5,05 эВ и, следовательно, эта полоса связана с переходами в H_2^- -центре. Поглощение H_2^- -центра (как и H_2O^- -центров [281]) можно связать с электронными переходами возмущенного F-центра, захватившего молекулу водорода (F(H_2^0)-центр).

g-фактор и константы СТ взаимодействия определялись из центров групп линий ССТ структуры для ориентации $\langle 111 \rangle$. Величины g-фактора H_2^- -центров в кристаллах LiF с природным содержанием лития и ^6LiF изотропны, в пределах ошибки измерения одинаковы и равны 2,0074.

Поскольку СТ взаимодействие с протонами и даже ССТ взаимодействие с ядрами ближайшего окружения сравнимы с зеемановской энергией, то возникает необходимость рассмотрения корреляций более высоких порядков. Учет второго порядка СТ расщепления приводит к снятию вырождения, и центральная компонента расщепляется на две полосы. В этом случае должны наблюдаться четыре СТ компоненты с равными интенсивностями (см. рис. 5.9,б). Однако две центральные компоненты сильно перекрываются, и расщепление второго порядка хорошо видно только в кристаллах LiF-H^- (см. рис. 5.9). Исправленная величина g-фактора может быть найдена из уравнений [13]:

$$H_k = h\nu_0/g\mu_B - hA_0/g\mu_B - hA_0^2/2g\mu_B\nu_0, \quad (5.5)$$

$$H_1' = h\nu_0/g\mu_B - hA_0^2/g\mu_B\nu_0, \quad (5.6)$$

$$H_1'' = h\nu_0/g\mu_B, \quad (5.7)$$

$$H_m = h\nu_0/g\mu_B + hA_0/g\mu_B - hA_0^2/2g\mu_B\nu_0, \quad (5.8)$$

где A_0 -постоянная СТ взаимодействия, ν_0 -частота СВЧ поля. Учет корреляции второго порядка на СТ взаимодействие приводит к уменьшению g-фактора до 2,0026.

ССТ взаимодействие также ощутимо влияет на положение центров групп линий ССТ структуры. Сдвиг g -фактора вследствие ССТ взаимодействия оценен для F-центров [200] (4.10). Для такой корреляции необходимо знание эффективных констант взаимодействия, которые могут быть получены из ДЭЯР измерений. Однако грубая оценка может быть сделана и она дает величину сдвига около $-5 \cdot 10^{-4}$. С учетом ССТ взаимодействия получаем величину g -фактора, равную 2,0021, т.е. меньшую, чем для свободного электрона и близкую к g -фактору F-центра.

ССТ взаимодействие электрона с собственными ядрами H_2^- -центра $A_0(H_2^-) = 646,5$ МГц значительно больше того, что наблюдается для H_2O^- и H_2S^- -центров. Однако ССТ взаимодействие с ближайшими соседями также велико и $a_{Li}(H_2^-)$ только в два раза меньше, чем для F-центров в кристаллах LiF, т.е. этот центр имеет ярко выраженный характер как молекулярного иона, так и возмущенного F-центра.

В кристаллах LiH и NaH после γ -облучения или освещения УФ светом при низких температурах не было обнаружено образования междоузельных атомов водорода [57, 89, 273]. В соответствии с теоретическими расчетами [57] в этих кристаллах междоузельному водороду энергетически выгодно иметь "релаксированное" состояние в форме молекулы H_2^- , расположенной в одном анионном узле. Однако даже после облучения при 1,4 К ЭПР сигнал от H_2^- -молекул не обнаружен [89].

В кристаллах LiH и NaH после облучения γ -излучением при 4,2 К в спектрах ЭПР наблюдается широкая полоса [193, 273] в районе $g = 2,0$, которая может быть обусловлена парами френкелевских дефектов F - H_2^- .

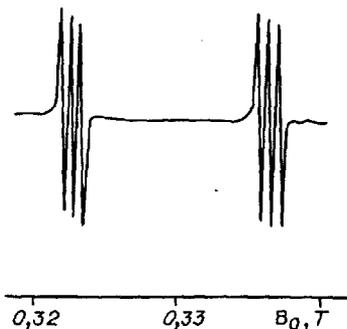
Принимая во внимание результаты ЭПР исследования H_2^- -центров в кристаллах LiF, можно предположить такую ситуацию, при которой метод ЭПР не позволит различить сигналы от F - и H_2^- -центров, так как оба центра - электронный и дырочный - имеют похожие свойства. Если в кристаллах LiH в спектре ЭПР F-центров наблюдается широкая полоса без проявления какой-либо структуры [225], то в спектрах NaH проявляется разрешенная ССТ структура из 19 линий, обусловленная взаимодействием с ядрами натрия [273]. Однако и в кристаллах NaH не обнаружено образование H_2^- -центров.

5.4. HCN⁻-ЦЕНТРЫ

В кристаллах KCl-KCN, OH⁻ взаимодействие подвижных междоузельных атомов водорода с CN⁻-ионами приводит к образованию HCN⁻-центров, спектр ЭПР которых при 77 К показан на рис. 5.12 [171, 278]. При 77 К g -фактор этого центра изотропен и равен 2,0016. Наблюдаемое расщепление на две группы линий обус-

Рис. 5.12. Спектр ЭПР HCN⁻-центров [171].

ловлено СТ взаимодействием неспаренного электрона с ядром водорода ($I=1/2$) с постоянной расщепления $a_H = 137,4 \cdot 10^{-4}$ Т. Взаимодействие с ядром азота приводит к СТ расщеплению на три равноотстоящие линии одинаковой интенсивности (природное содержание ^{14}N , имеющего ядерный спин $I=1$, 996 %) с СТ константой $a_N = 6,7 \cdot 10^{-4}$ Т. В природе содержится 98,9 % углерода, имеющего нулевой ядерный спин и только 1,1 % ^{13}C с ядерным спином $1/2$, поэтому в спектрах ЭПР HCN⁻-центров, имеющих значительную интенсивность, можно наблюдать расщепление, обусловленное взаимодействием электрона с ядром ^{13}C , в соотношении интенсивностей 1:200. Величина этого расщепления $74,1 \cdot 10^{-4}$ Т.



В последующей работе [80] в температурном диапазоне 20 — 500 К исследованы кристаллы KCl, активированные CN⁻ с изотопами ^{12}C и ^{13}C , а также кристаллы KCl с примесью NCO⁻. Кроме водорода, использовался дейтерий. При взаимодействии подвижных междузельных атомов водорода с этими примесями получены и исследованы с помощью ЭПР целый ряд центров — $^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$, $^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$, $^2\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$, $^1\text{HNCO}^-$ и $^2\text{DNCO}^-$. g-фактор и константы СТ взаимодействия этих центров представлены в табл. 5.4.

При 77 К ЭПР спектр HCN⁻-центров изотропен, что, по-видимому, объясняется вращением или достаточно быстрой переориентацией радикала между возможными анизотропными состояниями, так что получается усредненная изотропная структура спектра. Однако охлаждение кристаллов KCl до 4,2 К приводит к "замораживанию" этого иона, что проявляется в анизотропии спектра ЭПР. Исследование ориентации HCN радикала при 4,2 К в кристаллах KCl и определение электронной плотности на всех трех ядрах было сделано в работе [63].

Таблица 5.4. g-фактор и изотропные константы СТ взаимодействия HCN⁻- и HNCO⁻-центров в кристаллах хлористого калия [80]

Центр	g-фактор	Константы СТ взаимодействия, 10^{-4} Т			T, К
		a_H	a_N	a_C	
$^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$	2,0016	137,4		6,7	77
$^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$	2,0016	137	74,5	6,7	77
$^2\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$	2,0016	20,4		6,7	77
$^1\text{HNCO}^-$	2,0027	52,4		9,6	160
$^2\text{DNCO}^-$	2,0027	8,7		9	160

ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНЫМИ И ВОДОРОДНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Основными направлениями практического применения кристаллов с кислородными и водородными примесными центрами являются: термолюминесцентная дозиметрия, лазеры на $(F_2^+)_H$ -центрах в щелочно-галогидных кристаллах и ячейки памяти. Монокристаллические детекторы $LiF:Mg, Ti$, в которых титаново-кислородные центры являются центрами свечения, широко выпускаются промышленностью. Их свойства и области применения достаточно подробно изложены в [40]. Поэтому основное внимание сосредоточим на двух последних областях применения.

6.1. ЛАЗЕРЫ НА $(F_2^+)_H$ -ЦЕНТРАХ

F_2^+ -центры в щелочно-галогидных кристаллах обладают хорошими "лазерными" свойствами: высокая эффективность свечения, достаточно большая сила осциллятора полосы поглощения, достаточно большой Стоксовый сдвиг между полосами поглощения и свечения, предохраняющий от их пересечения и формирующий почти идеальный четырехуровневый центр, и, наконец, отсутствие возбужденных состояний в полосе свечения [30, 42, 43, 129, 259, 260]. В то же время лазеры на F_2^+ -центрах имеют два существенных недостатка: их выходная мощность постепенно уменьшается во время работы и кристаллы необходимо сохранять все время при низких температурах [147, 259]. Один из наиболее перспективных путей для повышения термической и оптической устойчивости — стабилизация F_2^+ -центров ионами кислорода. Спектроскопические свойства и возможное строение этих центров окраски, обозначаемых как $(F_2^+)_H$ [327], были рассмотрены в разделе 1.3.4.

$NaCl$. Для получения $(F_2^+)_H$ -центров в кристаллах хлористого натрия оптимальная концентрация ионов гидроксила лежит в диапазоне 10–70 ppm (или $6 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) [256]. Окрашивание кристаллов производилось по методу Ван-Дорна [114] с давлением паров натрия около 20 торр в течение 30 мин при температуре 700–730 °С. Повышение давления паров натрия или увеличение времени окрашивания приводило к образованию коллоидов из F-центров, поглощающих в диапазоне 0,5–2 мкм [256]. Температура окрашивания может быть снижена до 650 °С, а время окрашивания соответственно увеличено до 2 ч [78]. После окрашивания кристаллы закаливались до комнатной температуры потоком воздуха [256]. Подготовленные таким способом кристаллы могли сохраняться при комнатной темпе-

ратуре неограниченно долго. После хранения кристаллы необходимо нагреть до высоких температур (650–700 °С) и закалить. Для создания $(F_2^+)_H$ -центров кристаллы освещались при комнатной температуре в области F-полосы поглощения. Обычно для генерации использовались пластины NaCl толщиной не более 3–5 мм, так как более толстые кристаллы трудно достаточно быстро охладить при закалке, а это приводит к появлению коллоидов. После охлаждения до 77 К требовалось повторное освещение F-светом, которое формировало оптически устойчивые $(F_2^+)_H$ -центры [327]. Во время работы было необходимо постоянное освещение кристаллов в F-полосе поглощения. Если этого не делалось, то через некоторое время мощность выходного излучения уменьшалась более чем в три раза [256]. При включении дополнительного света лазер вновь начинал устойчиво работать. Поляризованное излучение накачки ориентирует $(F_2^+)_H$ -центры так, что в плоскости падающей электромагнитной волны не остается поглощающих центров. Дополнительное освещение в области высокоэнергетических переходов $(F_2^+)_H$ -центров "разворачивает" их оси и восстанавливает поглощение для излучения накачки. Оно производилось либо через боковое окно криостата [256], либо параллельно с излучением накачки [78], либо преобразуя часть мощности излучения накачки во вторую гармонику и вводя его вместе с излучением накачки [148]. Мощность выходного излучения росла пропорционально излучению накачки и доходила до 3 Вт в многомодовом режиме и 2,2 Вт в одномодовом режиме при мощности накачки 9 Вт [78]. Диапазон перестройки длины волны излучения находился в пределах 1,4 - 1,8 μm [256].

Длительность времени затухания свечения $(F_2^+)_H$ -центров была равна 150 нс и не зависела от температуры в районе 80 – 330 К. С повышением температуры выше 100 К мощность постоянного излучения уменьшалась и при 180 К генерация прекращалась [256]. Была получена также импульсная генерация на $(F_2^+)_H$ -центрах в NaCl при комнатной температуре [110]. Кристаллы размерами 7x8x20 мм накачивались в плоскости, перпендикулярной оси резонатора. При использовании для накачки Nd-YAG лазера с длительностью импульсов 20 нс и энергией импульса 160 мДж было получено излучение с энергией импульса около 8,6 мДж на длине волны 1,55 μm . В процессе работы было необходимо освещение постоянным светом в F-полосе поглощения. При выключении дополнительного освещения генерация исчезала в течение нескольких секунд [110]. Выходная мощность излучения постепенно уменьшалась. За 36 ч работы (10⁶ импульсов) в течение 10 дней выходная мощность упала на 40%. Ожидается, что охлаждение до 250 К, достижимое с помощью термоэлектрических элементов, стабилизирует мощность выходного излучения [110].

KCl, KBr. Для образования $(F_2^+)_H$ -центров необходимы два типа дефектов: центры O^- -вакансия и F-центры [327]. Первоначально центры O^- -вакансия в кристаллах NaCl были получены реакцией между F-центрами и ионами гидроксила при аддитивном

окрашивании [118, 256]. Подобная реакция протекает также в других галоидах натрия — NaBr, NaF [267]. В этих кристаллах образование и свойства $(F_2^+)_H$ -центров не исследованы. Кристаллы NaBr гигроскопичны и их успешное использование в лазерах проблематично. Положение полос F_2^+ -центров в кристаллах NaBr неизвестно, ожидается, что оно будет близко к положению полос в кристаллах KCl, в которых уже получены $(F_2^+)_H$ -центры. Кристаллы фтористого натрия требуют для аддитивного окрашивания высоких температур и длительного времени [266, 267]. Кроме образования центров O-вакансия реакцией взаимодействия F-центров с ионами гидроксила, эти центры в щелочно-галоидных кристаллах могут быть созданы реакцией взаимодействия F-центров с молекулярными ионами O_2^- и NO_3^- (см. раздел 1.1.4). $(F_2^+)_H$ -центры получены в кристаллах NaCl, KCl, KBr, RbCl, содержащих O_2^- [327]. Результаты по кристаллам NaCl— O_2^- были совершенно аналогичны результатам по NaCl—OH. В кристаллах KCl $(F_2^+)_H$ -центры генерировали постоянное излучение в диапазоне 1,66 — 1,97 μm без освещения F-светом. Вслед за первоначальным уменьшением интенсивности на 50% следовал длительный период работы (проверено до 10 ч). Выходная мощность на длине волны 1,8 μm доходила до 100 мВт. Она увеличивалась линейно с ростом мощности накачки. При добавлении F-света появлялась генерация с максимумом при 1,7 μm как будто от "чистых" F_2^+ -центров, после чего мощность необратимо падала за 30 мин [327].

В кристаллах KBr $(F_2^+)_H$ -центры не генерировали излучение без освещения в F-полосе поглощения. При добавлении дополнительного освещения кристалл начинал устойчиво генерировать в диапазоне 1,86—2,16 μm . Наибольшая достижимая мощность излучения была около 30 мВт. Мощность излучения выходила на насыщение при мощностях накачки около 0,5 Вт [327]. Причины этого неясны.

Поскольку примеси кислорода и чужеродного щелочного металла по отдельности улучшают лазерные свойства F_2^+ -центров, образуя $(F_2^+)_A$ и $(F_2^+)_H$, была сделана попытка стабилизировать F_2^+ -центры одновременным введением обеих примесей [326]. Были выращены кристаллы KCl, KBr с примесью $5 \cdot 10^{-4}$ моль % KO_2 и 10^{-2} моль % NaCl или NaBr. В спектрах поглощения этих кристаллов наблюдалась широкая полоса с максимумом около 5,2 эВ, которая по форме и положению отличалась от полосы поглощения O_2^- . Предполагается, что уже при росте образовывались центры $O_2^-Na^+$ в соседних узлах решетки. Затем кристаллы окрашивались в парах калия под давлением 6 торр, закаливались и освещались светом из F-полосы при температуре -10°C . В результате получены F_2^+ -центры, полосы поглощения и свечения которых отличались от полос как $(F_2^+)_H$ -, так и $(F_2^+)_A$ -центров. Эти центры обозначены как $(F_2^+)_{AH}$ [326]. После

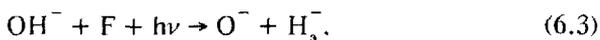
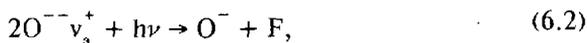
низкотемпературного F-обесцвечивания их полосы смещались в низкоэнергетическую сторону. Для генерации на $(F_2^+)_{\text{АН}}$ -центрах было необходимо постоянное освещение дополнительным светом в F-полосе поглощения. Диапазон перестройки длины волны генерируемого излучения в кристаллах KCl 1,7–2,15 $\mu\text{м}$, выходная мощность постоянного излучения на длине волны 1,9 $\mu\text{м}$ равнялась 270 мВт при поглощенной мощности накачки 1,7 Вт [326]. Выходная мощность росла пропорционально мощности накачки и не достигала насыщения.

6.2. ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА

Рассмотрим фотохромные свойства щелочно-галогидных кристаллов, содержащих кислородные и водородные примесные центры. Фотохромными свойствами обычно называют обратимую способность кристалла менять цвет под действием освещения. В начальное состояние можно вернуться либо освещением светом другой длины волны, либо нагреванием кристаллов до высоких температур. Эти свойства кристаллов могут быть использованы в голографии или в системах оптической записи цифровой информации. По сравнению с впечатляющими примерами использования кристаллов с кислородными и водородными центрами в термолюминесцентной дозиметрии и лазерной технике успехи применения кристаллов для оптической записи информации весьма скромны.

Общие подходы к записи информации и некоторые примеры использования щелочно-галогидных кристаллов с центрами окраски для записи информации уже описаны [41]. Остановимся на результатах последнего времени.

В предыдущих главах рассмотрено множество фотохимических реакций, протекающих в щелочно-галогидных кристаллах с кислородными и водородными дефектами под действием ультрафиолетового освещения. Вполне понятно, что для практического применения следует остановиться на реакциях, протекающих при комнатной и более высоких температурах. В принципе для этой цели подходят следующие реакции:



Реакция (6.3) изучена в аддитивно окрашенных кристаллах KCl:OH⁻ [247]. Она также возможна в других галоидах калия и рубидия (см. раздел 2.1.5). После аддитивного окрашивания кристаллы KCl были окрашены в темно синий цвет из-за наличия в них большого количества F-центров. Освещение кристаллов ультрафиолетовым светом при комнатной температуре приводит к их обесцвечиванию в видимой области, так как продукты фотохимической реакции O⁻- и H₃⁻-центры поглощают в ультрафиолете. Изображение,

полученное простым теневым способом, сохранялось при комнатной температуре и дневном освещении (без ультрафиолета) в течение длительного времени. Контрастность изображения была весьма высока (60:1). Освещение кристалла видимым светом меняло цвет окрашенной части кристалла без уменьшения контрастности. Полученное изображение было стабильно до очень высоких температур, нагрев до 650 °С частично восстанавливал начальную окраску кристалла [247].

Реакция (6.2) – фотохимический распад центров O^- -вакансия приводит к тому, что кристалл из прозрачного под действием ультрафиолетового света становится непрозрачным. Фотохромные свойства аналогичной реакции фотодиссоциации центров S^- -вакансия в кристаллах NaCl, NaBr изучены в работе [70]:



Получен линейный участок роста F-полосы поглощения в NaCl при плотностях ультрафиолетового света 10–100 мДж/см². В кристаллах NaBr F-центры термически неустойчивы при комнатной температуре и результаты значительно хуже, чем в кристаллах NaCl [70]. Кроме того, в большинстве щелочно-галогидных кристаллов F-центры при освещении дневным светом мигрируют и объединяются в агрегаты, что приводит к изменению цвета кристалла. Поэтому практическая применимость реакций (6.1)–(6.3) в прямом виде вызывает сомнение. Гольденбергом и др. [18] была изучена фотохимическая реакция (6.2) в кристаллах NaC–OH⁻, NaCl–NO₃⁻ при повышенных температурах. При высоких температурах F-центры, образующиеся в результате фотодиссоциации центров O^- -вакансия, объединяются в весьма устойчивые агрегаты, называемые X-центрами. Наилучшие результаты получены при температуре 280 °С. В результате освещения первоначально прозрачный кристалл становился практически непрозрачным для дневного света. Наблюдался линейный участок роста плотности окраски в интервале экспозиций 10–100 мДж/см², при этом интегральная плотность для дневного света увеличивалась в диапазоне 0,2–2,2 [18]. Изображение, записанное на кристалл, сохранялось при комнатной и повышенных температурах неограниченное время. Стирание изображения осуществлялось нагреванием кристалла при 500 °С 10 мин, после чего была возможна повторная запись [18].

Для регистрации голограмм на кристаллах бромистого калия использовался процесс фотохимического преобразования центров H_3^- в F-центры – реакция (6.1) [16, 191, 319]. Для записи использовалась вторая гармоника аргонового лазера с длиной волны 257 нм [191]. Считывание осуществлялось светом гелий-неонового лазера, попадающим в область F-полосы поглощения. Кристаллы аддитивно окрашивались в парах калия и затем нагревались в атмосфере водорода. В работе [16] для записи голограмм на кристаллах KBr предложено использовать процесс обесцвечивания F-центров нефльтрованным излучением. F-центры предварительно создавались обесцвечиванием центров H_3^- [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев П.Д., Баранов Г.И. Образование водородной связи в кристаллах LiF-OH при облучении γ -излучением Co^{60} // ФТТ. - 1980. - Т.22, вып.4. - С.1213-1214.
2. Алукер Э.Д., Гаврилов Б.Б., Дейч Р.Р., Чернов С.А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. - Рига: Зинатне, 1987. - 183 с.
3. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов Б.П. Электронные возбуждения и радиолоуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. - Рига: Зинатне, 1979. - 251 с.
4. Арефьев К.П., Арефьев В.П., Галанов Ю.И. Центры захвата позитронов в аддитивно окрашенных кристаллах NaBr // ФТТ. - 1981. - Т.23, вып.3. - С.922-924.
5. Архангельская В.А., Рейтеров В.М., Трофимова Л.М. Примесное поглощение кристаллов щелочно-земельных фторидов в вакуумной ультрафиолетовой области спектра // ЖПС. - 1980. - Т.32, № 1. - С. 103-109.
6. Ахвледiani И.Г. ЭПР-исследование атомов водорода в порошках LiF:OH // Сообщ. АН ГССР. - 1982. - Т.106, № 3. - С.509-519.
7. Ахвледiani И.Г., Калабегшвили Т.Л. Локализация атомов водорода в решеточных узлах LiF // ФТТ. - 1983. - Т.25, вып.11. - С.3505-3507.
8. Ахвледiani И.Г., Калабегшвили Т.Л. О влиянии окружения на ширины линий ЭПР атомарного водорода в анионной вакансии LiF:OH // ФТТ. - 1986. - Т.28, вып.8. - С.2496-2498.
9. Бадалян А.Г., Баранов П.Г. Анионные атомы водорода и дейтерия в оптически облученных кристаллах KCl // ФТТ. - 1978. - Т.20, вып.12. - С.3727-3730.
10. Бадалян А.Г., Баранов П.Г. Нецентральные ян-теллеровские ионы O^- в кристаллах $^{87}\text{RbCl}$ и $^{85}\text{RbCl}$ // ФТТ. - 1980. - Т.22, вып.11. - С.3448-3451.
11. Бадалян А.Г., Баранов П.Г. ЭПР анизотропных центров водорода в щелочно-галогидных кристаллах // ФТТ. - 1980. - Т.22, вып.10. - С.2917-2922.
12. Брюквин В.В, Пензина Э.Э., Раджабов Е. Распад ионов гидроксила в кристаллах хлоридов щелочных металлов при аддитивном окрашивании // Оптика и спектроскопия. - 1989. - Т.66, вып.4. - С.927-930.
13. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. - М.: Мир, 1978. - 548 с.
14. Ворожейкина Л.Ф., Абулташвили Н.В., Татишвили И.Д. Колебательный спектр кристаллов NaF с примесными и радиационными дефектами // Оптика и спектроскопия. - 1986. - Т.60, вып.3. - С. 535-540.
15. Ворожейкина Л.Ф., Мумладзе В.В., Хулордава Т.Г. Превращение центров окраски в NaCl // Оптика и спектроскопия. - 1978. - Т.44, вып.5. - С.938-942.
16. Гарибашвили К.А., Мумладзе В.В., Чавчанидзе В.В. Щелочно-галогидные кристаллы как объемные среды для фиксации голографического изображения // Проблемы голографии. - М., 1973. - Вып.3. - С.193-195.
17. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. - М.: Мир, 1974. - 208 с.
18. Гольденберг А.Б., Голубцов Б.Б., Лукашук С.Б. Фотохромные свойства аддитивно окрашенных кристаллов NaCl, сенсibilизированных кислородом // Оптика и спектроскопия. - 1978. - Т.44, вып.5. - С.942-951.

19. Гольденберг А.Б., Голубцов Б.Б., Скогарев В.Г. Спектры поглощения и диэлектрические потери в кристаллах NaCl с кислородсодержащими примесями // ФТТ. – 1977. – Т.19, вып.5. – С.1428–1430.
20. Голубцов В.В., Гольденберг А.В. Термооптическое преобразование центров в кристаллах NaCl с кислородсодержащими примесями // Оптика и спектроскопия. – 1977. – Т.42, вып.1. – С.117–121.
21. Егранов А.В., Непомнящих А.И., Отрошок В.В. и др. Фотодиссоциация U-центров в кристаллах фтористого лития // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т.65, вып.2. – С.335–338.
22. Егранов А.В., Непомнящих А.И., Отрошок В.В., Черняго Б.П. Образование $H_2^-H_2^-$ -центров в кристаллах фтористого лития, активированных водородом // Оптика и спектроскопия. – 1989. – Т.66, вып.6. – С.1319–1323.
23. Егранов А.В., Отрошок В.В., Черняго Б.П. Радиационно-наведенные водородные центры в кристаллах LiF и NaF // Тез. докл. Седьмой всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. – Рига, 1989. – С.254–255.
24. Егранов А.В., Отрошок В.В., Черняго Б.П. Спектроскопия водородных центров в кристаллах щелочных фторидов // Тез. докл. VIII всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействия с веществом. – Иркутск, 1989. – С.25.
25. Киселев А.А., Абаренков И.В. Оптические переходы в U-центре в кристаллах NaCl // Оптика и спектроскопия. – 1960. – Т.9, вып.6. – С.765–771.
26. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 790 с.
27. Крочук А.С., Онуфрив О.Р., Чорний З.П. Механизм рекомбинационных процессов в радиационно-окрашенных кристаллах фторхлорида бария // Укр.физ.журн. – 1989. – Т.34, № 6. – С.860–862.
28. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочков В.А. Справочник по химии. – М.: Химия, 1987. – 319 с.
29. Лисицина Л.А., Чинков Е.П., Рейтеров В.М., Трофимова Л.М. Спектры оптического поглощения кристаллов CaF₂, активированных фторидами иттрия и натрия // ЖПС. – 1983. – Т.38, № 6. – С.934–937.
30. Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Хулугуров В.М., Парфианович И.А. F-агрегатные центры в кристаллах LiF-Mg,OH // ЖПС. – 1980. – Т.32, № 6. – С.1079–1083.
31. Лобанов Б.Д., Хулугуров В.М., Парфианович И.А. F-агрегатные центры в кристаллах LiF-Li₂O // Изв.вузов. Физика. – 1978. – № 4. – С.81–85.
32. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 263 с.
33. Медведева А.И., Губатова В.А. Влияние дефектов на оптические свойства CaF₂ в области вакуумного ультрафиолета // ЖСХ. – 1984. – Т.25, № 4. – С.147–150.
34. Мессис Г. Отрицательные ионы. – М.: Мир, 1979. – 754 с.
35. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. – М.: Иностран. лит., 1950. – 299 с.
36. Мурадов С.М., Мурадова М.Х., Яансон Н.А., Эланго М.А. Экситонный механизм создания F-центров в гидрированных кристаллах KCl // ФТТ. – 1969. – Т.11, вып.6. – С.1582–1586.
37. Мысовский С.Н., Мироненко С.Н., Непомнящих А.И., Шлюгер А.А. Молекулярные магний-кислородные центры в кристаллах LiF // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т.63, вып.4. – С.807–809.
38. Мысовский С.Н., Непомнящих А.И., Шлюгер А.А. Электронная структура и оптические переходы кислородных центров в кристаллах LiF и KCl // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т.63, вып.7. – С.129–134.
39. Непомнящих А.И., Мироненко С.Н. $Me^{2+}O^{2-}$ -центры свечения в кристаллах фтористого лития // Тез. докл. Шестой всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом. – М., 1982. – С.128.
40. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценции кристаллов LiF. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, 1984. – 112 с.
41. Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. – Иркутск: Вост.-Сиб.кн.изд-во, 1977. – 208 с.
42. Парфианович И.А., Хулугуров В.М., Иванов Н.А. и др. Лазеры на центрах окраски в щелочно-галогенидных кристаллах. – Изв.АН СССР. Сер.физ. – 1981. – Т.45, № 2. – С.309–314.

43. Парфианович И.А., Хулугуров В.М., Лобанов Б.Д. и др. Люминесценция и вынужденное излучение центров окраски в LiF // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1979. – Т. 43, № 6. – С.1125–1132.
44. Попова М.Г., Пензина Э.Э., Попов Л.Г. Оптические свойства заряженных F агрегатных центров в аддитивно окрашенных кристаллах NaCl-OH // ЖПС. – 1989. – Т. 50, № 5. – С.804–808.
45. Раджабов Е. Заряженные центры кислород-вакансия в кристаллах LiF, NaCl, CaF₂ // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 65, вып. 5. – С. 1091–1095.
46. Раджабов Е. Оптические свойства центров кислород-вакансия в кристаллах NaCl // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 64, вып. 1. – С. 221–223.
47. Раджабов Е. Затухание свечения центров O⁻-вакансия в NaF и NaCl // Тез. докл. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. – Рига, 1989. – С. 267–268.
48. Раджабов Е. Междоузельные ионы водорода в кристаллах NaCl и NaBr // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Т. 68, вып. 2. – С. 467–469.
49. Смушкоч И.В., Шахнович М.И. Высокотемпературная диффузия кислорода в кристалл LiF // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – Т. 12, № 11. – С. 1973–1976.
50. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 357 с.
51. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. – М.: Мир, 1978. – Т. 2. – 569 с.
52. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
53. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. – М.: ГИФМЛ, 1959. – 248 с.
54. Шахнович М.И., Чубенко А.И. Оптические свойства кристаллов LiF с примесью O₂⁻ // Радиационная физика. Ионные кристаллы. – Рига: Зинатне, 1966. – С. 125–132.
55. Эварестов П.А., Ловчинов В.А. Электронная структура U-центра окраски в кристаллах KCl на основе метода расширенной элементарной ячейки // Оптика и спектроскопия. – 1977. – Т. 4, вып. 3. – С. 580–582.
56. Эварестов П.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. – Рига: Зинатне, 1983. – 287 с.
57. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидроксида лития / Лущик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С. и др. – М.: Наука, 1985. – 214 с.
58. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
59. Aegerter M.A., Luty F. The F center in KCl crystal. Part 1. Formation and bleaching kinetics // Phys. Stat. Sol. (b). – 1971. – V. 43, N 1. – P. 245–261.
60. Akhvediani Z.G., Berg K.-J., Berg G. Formation and annealing of hydrogen centers in OH⁻ containing X-irradiated LiF crystals // Cryst. Lattice Defects. – 1980. – V. 8. – P. 167–175.
61. Akhvediani Z.G., Akhvediani I.G., Kalabegishvili T.L. Effect of combined mechanical load and irradiation on hydrogen stabilization in LiF:OH⁻ // Phys. Stat. Sol. (b). – 1983. – V. 119, N 2. – P. 503–506.
62. Akpinar S. Über ein Einbau chemisch definierter Zusätze in Alkalihalogenidkristallen // Ann. Phys. (5). – 1940. – Bd. 37, H. 5, 6. – S. 429–441.
63. Andrian F.J., Cochran E.L., Bowers V.A. ESR spectrum and structure of HCN⁻ in KCl at 4 K // Phys. Rev. – 1969. – V. 177, N 1. – P. 129–135.
64. Arora H.L., Mahutte C.K., Wrang S. On shoulder bands of the U-band // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – V. 30, N 11. – P. 2623–2686.
65. Baba M. Radiative and non-radiative processes of S⁻-vacancy centers and F-center formation in NaCl crystals // J. Phys. Soc. Jap. – 1986. – V. 55, N 7. – P. 2422–2426.
66. Baba M., Ikeda T. Absorption, luminescence and coloration in sulphur-doped KCl and KBr crystals // Jap. J. Appl. Phys. – 1985. – V. 24, N 6. – P. 646–651.
67. Baba M., Ikeda T., Yoshida S. Production of F centers by ultraviolet irradiation in sulphur-doped NaCl crystal // Jap. J. Appl. Phys. – 1976. – V. 15, N 2. – P. 231–235.
68. Baba M., Ikeda T., Yoshida S. Effect of heat treatment on the ionic conduction and optical absorption in sulphur-doped sodium chloride // Jap. J. Appl. Phys. – 1975. – V. 14, N 9. – P. 1273–1279.
69. Baba M., Kimura N., Ikeda T. Luminescence and coloration in sulphur doped NaCl and NaBr crystals // Jap. J. Appl. Phys. – 1983. – V. 22, N 12. – P. 1837–1841.

70. Baba M., Kimura N., Ikeda T. Photochromic properties of sodium halide crystals sensitised with sulphur // *Jap. J. Appl. Phys.* - 1986. - V.25, N 6. - P.841-846.
71. Badalyan A.G., Baranov P.G. EPR of hydrogen and deuterium atoms in alkali halide crystals // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1980. - V.97, N 1. - P.95-100.
72. Baldini G., Mulazzi E., Terzi N. Isotopic effects induced by local modes in the U band // *Phys. Rev.* - 1965. - V.140, N 6A. - P.A2094-A2101.
73. Banyard K.E. Correlation of electrons within the hydride ion // *J.Chem.Phys.* - 1968. - V. 48, N 5. - P.2121-2129.
74. Barker A.S., Seivers A.J. Optical studies of the vibrational properties of disordered solids // *Rev. Mod. Phys.* - 1975. - V.47, Suppl.2. - P.1-179.
75. Baumeler Hp., Kiefl R.F., Keller H. et al. Muonium centers in the alkali halides // *Hyperfine Interact.* - 1986. - V.32, N 1-4. - P.659-665.
76. Beaumont J.H., Gee J.V., Hayes W. Absorption in the vacuum ultraviolet of alkaline earth fluorides containing hydrogen // *J. Phys. C:Sol.State Phys.* - 1970. - V.3, N 18. - P.K152-K154.
77. Beaumont J.H., Bordas J., Boudilbou A.J., Hayns M.R. Experimental and theoretical results for the U centre in LiF // *J. Phys. C:Sol. State Phys.* - 1974. - V.7, N 18. - P.L349-L351.
78. Beigang K., Klambek K., Becker B. et al. High power single mode color centers laser in the near infrared spectral region // *Optic Commun.* - 1988. - V.65, N 5. - P.383-386.
79. Bennet H.S. Two-electron U-centers in ionic crystals: point-ion models // *Phys. Rev. B:Sol. State.* - 1972. - V.6, N 10. - P.3936-3940.
80. Beuermann G., Hausmann A. Elektronenspinresonanz von U_2 - Folgezentren in Alkalihalogenid-Kristallen // *Z. Phys.* - 1967. - Bd. 204, H.5. - S.425-442.
81. Bianchini A., Martinelli M., Santucci S. et al. OH^- divalent cation complexes in NaF // *Phys. Letters.* - 1969. - V.29A, N 9. - P. 522-524.
82. Bill H. Investigation of colour centers in alkaline earth fluorite // *Helv. Physica Acta.* - 1969. - V.42, N 5. - P.771-797.
83. Bill H., Lacroix R. Preliminary results on a centre in CaF_2 crystals // *Phys. Letters.* - 1966. - V. 21, N 3. - P.257-258.
84. Blaschke E., Selbush H.W., Hausman A. ESR- und ENDOR- Untersuchungen von U_2 -Zentren in CsCl- und CsBr- Kristallen // *Z. Physik.* - 1973. - Bd.258, H.5. - S.439-446.
85. Blum H. Covalency effects in the calculation of the g-factor of hydrogen atoms in CaF_2 // *J. Chem. Phys.* - 1967. - V.46, N 2. - P.650-653.
86. Bollmann W. Absorption, ionic conductivity and thermal depolarization of oxygen-containing CaF_2 crystals // *Cryst. Lattice Defects.* - 1977. - V.7, N 1. - P.139-148.
87. Bollmann W. Absorption and ionic conductivity of oxygen containing SrF_2 crystals // *Kristall und Technik.* - 1980. - V.15, N 3. - P.359-366.
88. Bonciani M., Grassano U.M., Tanga A. Stark effect of the U -center in KBr and RbCl // *Phys.Stat.Sol. (b)*. - 1974. - V.64, N 1. - P.311-316.
89. Bowman R.C., Locker D.R. EPR of ultraviolet irradiation lithium hydride crystals // *Sol.State Commun.* - 1972. - V.11, N 11. - P.1489-1493.
90. Breit G., Rabi I. Measurement of nuclear spin // *Phys.Rev.* - 1931. - V.38, N 6. - P.2082-2083.
91. Brothers A.D., Lynch D.W., Olson C.G. Pressure shift of the U band in KBr // *Phys. Rev. B.* - 1970. - V.1, N 4. - P.1831-1832.
92. Burr K.F., Strange A.E.F., King R.G., Penhale L.G. Charge compensated O^- in $CaF_2 - Y^{3+}$ // *Phys. Letters.* - 1967. - V.A24, N 1. - P.44-45.
93. Cape J.A. Photochemically produced color centers in KCl and KBr // *Rhys. Rev.* - 1961. - V.122, N 1. - P.18-25.
94. Castro J.C., Robert R., de Souza M. The H^- ion as diffusion trap for divalent ions in KCl // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1975. - V.71, N 1. - P.351-358.
95. Catlow C.R.A. Oxygen incorporated in alkaline earth fluorides // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1977. - V.38, N 10. - P.1131-1136.
96. Causa M.T., Raoux D., Taurin C. Etude par resonance electronique du tritium atomique forme au sein de cristaux de fluorure de lithium irradie aux neutrons // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1970. - V.31, N 5. - P.1011-1018.
97. Cavenett B.C., Gee J.V., Hayes W., O'Brien M.C.M. Magneto optical properties of hydrogen atoms in alkali halides // *Sol.State Commun.* - 1968. - V.6, N 10. - P.697-699.
98. Chandra A. Taxonomy of F aggregate centers in NaF // *J. Chem. Phys.* - 1969. - V.51, N 4. - P.1509-1523.

99. Chandra A. Impurity effects on the ionisation states of F-aggregate color centers in sodium fluoride // *J. Chem. Phys.* - 1969. - V.51, N 4. - P.1499-1509.
100. Cho K., Kamimura H., Uemura Y. Electronic structures of the U₂-center in KCl and KBr II. The effect of the configuration mixing // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1966. - V.21, N 11. - P.2244-2252.
101. Cho K., Kamimura H., Uemura Y. Electronic structures of the U₂-center in KCl and KBr II. The effect of the configuration mixing // *Techn. Rept. ISSR.* - 1966. - N 214. - 34 p.
102. Cho K. Electronic structure of the U₂-center in KCl III. The effect of correlation // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1967. - V.23, N 6. - P.1296-1314.
103. Cho K. Electronic structure of the U₂-center in KCl III. The effect of correlation // *Techn. Rept. ISSR.* - 1967. - N A270. - 62 p.
104. Collins W.C., Schneider I.S., Klein P.H., Johnson L.R. Additive and electrolytic coloration of NaF // *Appl. Phys. Letters.* - 1974. - V.24, N 9. - P.403-404.
105. Cook J.S., Dryden J.F. Thermally stimulated depolarization measurement on NaF:O⁻, NaCl:S⁻ and KCl:S⁻ // *Rad. Effects.* - 1983. - V.75, N 1. - P.113-115.
106. Cook J.S., Dryden J.F., Fergusson J., Gwan P.B. Magnetic circular dichroism, electric conductivity and mobility of anion vacancies in KBr:Se⁻ // *J. Phys. C:Sol. State Phys.* - 1986. - V.19. - P.4999-5004.
107. Cook J.S., Dryden J.F., Fergusson J. Electronic spectroscopy of Se⁻ in KBr // *J. of Luminescence.* - 1986. - V.36, N 1. - P.1 - 9.
108. Cook J.S., Dryden J.F., Gwan P.B., Fergusson J. Photochemical production of F centers in KBr crystals doped with Se⁻ // *Chem. Phys. Letters.* - 1987. - V. 138, N 5. - P. 415-418.
109. Crystals with fluorite structure. Electronic, vibrational and defect properties. ed. by Hayes W., Oxford: Clarendon Press, 1974. - 448 p.
110. Culpepper C.F., Carrig T.G., Pinto J.F. et al. Pulsed, room-temperature operation of a tunable NaCl color-center laser // *Optic Letters.* - 1987. - V.12, N 5. - P.882-884.
111. Dawson R.K., Pooley D. F band absorption in alkali halides as a function of temperature // *Phys. Stat. Sol.* - 1969. - V.35, N 1. - P.95-105.
112. Delbecq C.J., Smaller B., Yuster P.H. Paramagnetic resonance investigation of irradiated KCl crystals containing U-centers // *Phys. Rev.* - 1956. - V.104, N 3. - P.599-604.
113. Delbecq C.J., Yuster P.H. Proposed mechanism for the conversion of U-centers to F-centers below 90 K // *Phys. Rev.* - 1956. - V.104, N 3. - P.605-606.
114. Doorn C.Z.van. Method for heating alkali halides and other solids in vapours of controlled pressure // *Rev. Sci. Instruments.* - 1962. - V.32, N 6. - P.755-756.
115. Dumke V.R., de Souza M. Interaction between F-centers and interstitial H atoms in KCl crystals // *Phys. Rev. B.* - 1974. - V.10, N 4. - P.1617-1622.
116. Duval E., Serughetti J., Louat R. Electron spin resonance of an hydrogen center in plastically deformed LiF coloured crystals // *Sol. State Commun.* - 1970. - V.8, N 14. - P.1155-1158.
117. Egranov A.V., Nepomnyashikh A.I., Otroshok V.V., Chernyago V.V. H₂⁻-centre in LiF-H // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1989. - V.155, N 2. - P.365-371.
118. Etzel H.W., Patterson D.A. Optical properties of alkali halides containing hydroxyl ions // *Phys. Rev.* - 1958. - V.112, N 4. - P.1112-1116.
119. Etzel H.W. Colloids in additively colored sodium chlorides // *Phys. Rev.* - 1960. - V.118, N 5. - P.1150-1153.
120. Fabian H., Fischer F. Emission spectra of S⁻, Se⁻ and SeS⁻ centers // *J. Luminescence.* - 1989. - V.43, N 2. - P.103-113.
121. Faaly O.E., Jacobs P.W.M. Photochemical properties of SH⁻ ions in KCl and KBr-crystals // *Phys. Stat. Sol.* - 1967. - V.19, N 2. - P.565-576.
122. Falck E., Stoll H., Schwan L.O. Pseudopotential calculations for hydrogen centers in ionic crystals // *Sol. State Commun.* - 1982. - V.41, N 7. - P.565-567.
123. Fischer F. Die optische Absorption der U-Zentren in Alkalihalogeniden des NaCl-Typs // *Z. Phys.* - 1967. - Bd.204, H.4. - S.351-374.
124. Fisher F. Faberzentren der chalcogene in alkalihalogenidkristallen // *Z. Naturwissenschaften.* - 1967. - Bd.54, H.12. - S.313-318.
125. Fisher F. Optische Eigenschaften von SeH⁻, Se⁻ und Se⁻-Ionen in KCl und KBr-Kristallen // *Z. Phys.* - 1965. - Bd.187, H.3. - S.262-270.
126. Fisher F., Grundig H. Optische Absorption und photochemisches Verhalten von SH⁻, S⁻ und S⁻-Zentren in KCl-Kristallen // *Z. Phys.* - 1965. - Bd.184, H.3. - S.299-309.

127. Fisher F., Grundig H., Hilsh H. Definierter einbau und optische absorption von O^{2-} und O_2^- -zentren in KCl // Z. Phys. - 1965. - Bd.189, H.1. - S.79-96.
128. Fisher F., Gummer G. Quantenausbeute für den photochemischen abbau von O^{2-} -zentren in KCl // Z. Phys. - 1965. - Bd.189, H.1. - S.97-112.
129. Foster D.R., Schneider I. (F_2^+)_A centers in additively colored lithium-doped KJ and KBr // Optic Letters. - 1986. - V.11, N 4. - P.213-215.
130. Fowler B.W. Phonon-induced optical transitions in color centers in ionic solids // J. Luminescence. - 1970. - V.1, N 2. - P.755-765.
131. Fritz B. Anionlücken und zwischengitterionen in alkalihalogenid-alkalihydrid mischkristallen // J.Phys. Chem. Solids. - 1962. - V.23, N 2. - P.375-394.
132. Fritz B., Gross V., Bauele D. Infrarot absorption und anharmonicity of the U_1 -center local mode. I. Experiments // Phys. Stat. Sol. - 1965. - V.11, N 1. - P.231-239.
133. Fritz B., Luty F., Anger J. Der Einfluss von OH^- ionen auf Absorptionsspektrum und Ionenleitfähigkeit von KCl-Einkristallen // Z. Phys. - 1963. - Bd.174, H.2. - S.240-256.
134. Freytag E. Absorptionsmessungen an OH^- -dotierten NaF-Kristallen im Vakuumultraviolett // Z. Phys. - 1964. - Bd. 177, H.2. - S.206-214.
135. Frolich F., Adametz O. Umwandlung von OH^- -Zentren in U_1 -Zentren bei KCl-kristallen durch electrolytische verfärbung // Phys. Stat. Sol. - 1967. - V.24, N 2. - P.583-590.
136. Fush H. J., Karthe W., Borner S. On the kinetics of a paramagnetic oxygen centre in CaF_2 // Phys. Stat. Sol. (b). - 1983. - V.118, N 1. - P.211-215.
137. Fush H. J., Karthe W., Bottcher S. EPR and ENDOR investigation of an oxygen centre in CaF_2 // Phys. Stat. Sol. (b). - 1982. - V.110, N 1. - P.203-211.
138. Jacobs P.W.M., Ong S.H. Thermal depolarization in crystal of calcium fluoride doped with oxygen // J. Phys. Chem. Solids. - 1980. - V.41, N 3. - P.437-441.
139. Jacobs P.W.M., Papazian H.A. Photochemical behavior of alkali halide crystals containing OH^- and SO_4^{2-} ions // Phys. Rev. - 1962. - V.127, N 5. - P.1567-1571.
140. Jain S.C., Warriar A.V.R., Agarwal S.K. Electronic absorption and internal and external vibration data of atomic and molecular ions doped in alkali halide crystals // Nat. stand. ref. data. ser., Nat. bur. stand. (US) - 1974. - V.52. - P.59.
141. Jette A.N., Adrian F.J. Valence bond study of fluoride hyperfine interaction near trapped hydrogen atoms in the alkaline earth fluorides // J. Phys. C:Sol. State Phys. - 1981. - V.14, N 17. - P.2319-2331.
142. Joosen W., Zhou J.F., Goovaerts E., Schoemaker D. Structure and dynamics of the H^0 tagged Li^+ center in KCl as studies by polarized Raman scattering // Phys. Rev. B. - 1985. - V.31, N 10. - P.6709-6715.
143. Gee J.V., Hayes W., O'Brien M.C.M. Magneto-optical properties of interstitial hydrogen atoms in alkali halides // Proc. Roy. Soc. - 1971. - V.A322, N 1548. - P.27-44.
144. Georgiou E., Pinto J.F., Pollock C.R. Optical properties and formation of oxygen-perturbed F_2^+ color centers in NaCl // Phys. Rev. B. - 1987. - V.35, N 12. - P.7636-7645.
145. Georgiou E., Pollock C.R. Cation impurity effects on $F_2^+ - O^-$ color-center formation in NaCl // Phys. Rev. B. - 1989. - V.39, N 14. - P.10412-10414.
146. Gellermann W., Luty F., Koch K.-R., Liffin G. F_2^+ center stabilisation and turnable laser operation in OH^- doped alkali halides // Phys. Stat. Sol. (a). - 1980. - V.57, N 2. - P.411-418.
147. Gellermann W., Luty F., Koch K.-R., Welling H. Turnable laser operation of F_2^+ and (F_2^+)_H centers in OH^- and SH^- doped alkali halides // Optic Commun. - 1980. - V.35, N 3. - P.430-434.
148. German K.R., Pollock C.R. (F_2^+)_H Color-center laser operation in NaCl:OH⁻ with simultaneous 1,06 and 0,53 m pumping // Optic Letters. - 1987. - V.12, N 7. - P.474-476.
149. Gilmartin M., Williamson B., Jaque F. et al. Optical properties of (F_2^+)_H centers in oxygen-doped NaCl crystals // Sol. State Commun. - 1989. - V.70, N 3. - P.249-252.
150. Gilmartin M., Williamson B., Jaque F., Henderson B. Polarised luminescence of the (F_2^+)_H centres in oxygen-doped NaCl crystals // Sol. State Commun. - 1989. - V.72, N 5. - P.405-407.
151. Glaser G. Elektrische Beobachtungen bei der optischen Bildung und Ruskbildung von Farbzentren in KBr- und KCl-Kristallen // Ann. Phys. - 1936. - F.5, Bd.27. - S.217-232.

152. Glassano U.M., Jacobs P.W.M. Photochemical reaction in potassium chloride crystals grown from reagent grade KCl // *J. Appl. Phys.* - 1964. - V.35, N 8. - P.2391-2397.
153. Gomes L., Luty F. Total quenching of F-center luminescence and photoionisation by OH molecular defects in KCl // *Phys. Rev. B.* - 1984. - V.30. - P.7194-7201.
154. Gomes L., Morato S.P. Hydrogen transport process in OH⁻ doped KCl and KBr // *Sol. State Commun.* - 1982. - V.41, N 9. - P.653-655.
155. Gomes L., Morato S.P. H₂O⁻ -defects in alkali halides // *Rad. Effect.* - 1983. - V.73, N 1-4. - P.139-146.
156. Goovaerts E., de Schepper L., Bouwen A., Schoemaker D. The inelastic light scattering of the localized vibration of the interstitial hydrogen atom in the alkali halides // *Phys. Stat. Sol. (a).* - 1980. - V.59, N 2. - P.597-606.
157. Goovaerts E., Zhou Zin-Fu., Schoemaker D. Raman scattering of pure, singly and doubly perturbed interstitial hydrogen atom centers in alkali halides // *Rad. Effect.* - 1983. - V.72, Pt.A, N 1-4. - P.81-87.
158. Goto T., Ishii T., Ueta M. Photoconductivity of alkali halide crystals containing U centers // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1963. - V.18, N 10. - P.1422-1429.
159. Gourary B.S. Approximate wave function for the U center by the point-ion-lattice method // *Phys. Rev.* - 1958. - V.112, N 5. - P.337-340.
160. Grundig H., Ruhbenbeck C. Eine neue methode zur bestimmung des diffusionskoeffizienten von wasserstoff in alkalihalogeniden // *Z. Phys.* - 1965. - Bd.183, H.3. - S.274-282.
161. Grundig H., Ruhbenbeck C. Eine neue methode zur bestimmung des in Alkalihalogeniden // *Z. Phys.* - 1972. - Bd.249, H.3. - S.269-278.
162. Guckelsberger K., Zelsmann H.-R. Infrared absorption of OH⁻ doped LiF // *Sol. State Commun.* - 1979. - V.32, N 7. - P.551-552.
163. Gummer G. O⁻ -lücken-dipole in alkalihalogenid kristallen // *Z. Phys.* - 1968. - Bd.215, H.3. - S.256-278.
164. Gunther K., Fischer F. U₂-Zentren in CsCl-, CsBr- und CsI- Kristallen // *Z. Phys.* - 1971. - Bd.247, H.4. - S.304-318.
165. Hagston W.E. Ligand field theory formulation of the optical and magnetic properties of U₂-centres in the alkali halides // *Phys. Stat. Sol.* - 1970. - V.39, N 2. - P.539-550.
166. Hagston W.A. Implication of ligand field theory for substitutional and interstitial H atoms and H⁻ ions in the alkali halides and alkali earth fluorides // *Phys. Stat. Sol.* - 1970. - V.39, N 2. - P.551-560.
167. Hall J.L., Schumacher R.T. Electron spin resonance of hydrogen atoms in CaF₂ // *Phys. Rev.* - 1962. - V.127, N 6. - P.1892-1912.
168. Hangleiter T., Spaeth J.M. Luminescence of interstitial atomic hydrogen in cesium halides // *Sol. State Commun.* - 1980. - V.35, N 1. - P.23-26.
169. Hangleiter T., Spaeth J.M. Luminescence of interstitial atomic hydrogen in KBr and RbBr doped with I⁻ // *Sol. State Commun.* - 1980. - V.34, N 10. - P.795-797.
170. Hartman W.M., Gilbert T.L., Kaiser K.A., Wahl A.C. H⁰ - F⁻ -potential interaction and local mode frequencies for an interstitial hydrogen atom in alkaline earth fluorides // *Phys. Rev.* - 1970. - V.2, N 4. - P.1140-1148.
171. Hausmann A. Elektronenspin-Resonanz in Alkalihalogenid-Kristallen mit Schwefel- und Selenzusätzen // *Z. Phys.* - 1966. - Bd.192, H.3. - S.313-328.
172. Hausmann A., Hilsch R., Sander W. Elektronenspin-Resonanz von Stickstoffzentren in Alkalihalogenid-Kristallen // *Z. Phys.* - 1964. - Bd.179, H.5. - S.461-467.
173. Hausmann A., Kopp S. Paramagnetische Wasserstoffzentren in Kaliumjodid // *Z. Phys.* - 1971. - Bd.243, H.4. - S.373-381.
174. Hayes W., Hodby J.W. An investigation of X- irradiated KCl:H⁻ and NaCl:H⁻ // *Proc. Roy. Soc.* - 1966. - V.A294, N 1438. - P.359-375.
175. Hayns M.R. Semiempirical molecular-orbital treatment of the U-band // *Phys. Rev. B.* - 1972. - V.5, N 2. - P.697-900.
176. Hayns M.R., Dissado L. Application of semiempirical molecular orbital methods to the calculation of properties of ionic crystals // *Teor. Chim. Acta.* - 1975. - V.37, N 2. - P.147-158.
177. Heder G., Spaeth J.M. ENDOR investigation of H_i⁻ (Li) centres in KCl // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1984. - V.125, N 2. - P.523-531.
178. Heder G., Niklas J.R., Spaeth J.M. ENDOR investigation of atomic hydrogen at anion sites in KCl // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1980. - V.100, N 2. - P.567-576.
179. Heder G., Niklas J.R., Spaeth J.M. Substitutional atomic hydrogen on anion sites in RbCl // *Rad. Effect.* - 1983. - V.73, Pt.B, N 1-4. - P.61-67.

180. Heder G., Spaeth J.M., Harker A.H. Electronic structure of atomic hydrogen at anion sites in KCl // *J. Phys. C:Sol. State Phys.* - 1980. - V.13. - P.4965-4977.
181. Hennl P. Low temperature photochemistry of chalcogen-vacancy centers in alkali halide crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1977. - V.84, N 2. - P.K151-K154.
182. Hennl P. Optical properties of chalcogen-vacancy centers in alkali halides // *Phys. Stat. Sol. (a).* - 1978. - V.46, N 1. - P.146.
183. Hetric R.E. Effects of uniaxial stress on the absorption of the F-center in KCl and U-center in KBr // *Phys. Rev.* - 1969. - V.188, N 3. - P.1392-1403.
184. Hilsch R., Pohl R.W. New investigations of photochemical process in crystals and measurements by electrical means // *Trans. Farad. Soc.* - 1938. - V.34. - P.883-892.
185. Hilsch R., Pohl R.W. Zum photochemischen Elementarprozess in Alkalihalogenidkristallen, *Gottinger Nachr.Math.* // *Phys. Kl.* - 1934. - H.1. - S.115-127.
186. Hirai M.J. Thermal bleaching of color centers in KCl crystals containing U centers // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1960. - V.15, N 7. - P.1308-1315.
187. Hoentzsch Chr., Spaeth J.M. Localized vibrations of substitutional atomic hydrogen in KCl and RbCl studies by ENDOR // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1978. - V.88, N 2. - P.581-589.
188. Hoentzsch Chr., Spaeth J.M. ESR study of interstitial atomic hydrogen in alkali fluorides // *Sol. State Commun.* - 1979. - V.29, N 8. - P.577-581.
189. Hoentzsch Chr., Spaeth J.M. Dynamics superhyperfine interaction of atomic hydrogen in KCl and RbCl // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1979. - V.94, N 2. - P.497-504.
190. Hommel D., Langer J. Nature of charge transfer states of the trigonal and tetragonal Eu^{++} centers in CdF_2 crystals // *J. Luminescence.* - 1979. - V.18/19, N 1. - P.281-284.
191. Huhn D., Martienssen W. Holographic information storage in potassium bromide // *Opto-electrons.* - 1970. - V.2, N 1. - P.47-48.
192. Ikeya M., Schwan L.O., Miki T. Migration and stabilization of hydrogen atoms in KCl // *Sol. State Commun.* - 1978. - V.27, N 9. - P.891 - 893.
193. Ikeya M., Schwan L.O. Extended Huckel molecular orbital calculation of defect in LiH crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1979. - V.91. - P.433-441.
194. Ingels J., Jacobs G. Faraday rotation of the U_2 -centre in KCl, KBr and KI // *Phys. Stat. Sol.* - 1968. - V.30, N 1. - P.163-172.
195. Ingels J., Jacobs G. Magneto-optical effects in the U_2 band in alkali halides // *Phys. Stat. Sol.* - 1971. - V.45, N 1. - P.107-116.
196. Kamikawa T. Formation of substitutional hydrogen centers in $\text{LiF}:\text{OH}^-$ crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1975. - V.68, N 2. - P.639-643.
197. Kamikawa T. Interstitial hydrogen centers in LiF crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1980. - V.99, N 2. - P.721-726.
198. Kanzig W., Woodruff T.O. The electronic structure of an H-center // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1958. - V.9, N 1. - P.70-92.
199. Kaphan S., Luty F. Study of the paraelectric behaviour of the OH^- ions in alkali halides with optical and calorimetric methods I. Static dipole alignments // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1973. - V.34, N 6. - P.969-987.
200. Kaplan R., Bray P.J. Electron spin paramagnetic resonance studies of neutron-irradiated LiF // *Phys. Rev.* - 1963. - V.129, N 5. - P.1919-1935.
201. Kazumata Y. ESR studies of neutron-irradiated LiF crystals // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1973. - V.35, N 5. - P.1442-1449.
202. Kazumata Y. Atomic ^3H center in neutron-irradiated LiF // *Phys. Stat. Sol.* - 1968. - V.25, N 2. - P.563-566.
203. Kerkhoff F. Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in Alkalihalogenidkristallen // *Z. Phys.* - 1960. - Bd.158, H.5. - S.595-600.
204. Kerkhoff F., Martienssen W., Zander W. Elektronenspin-Resonanz und Photochemie des U_2 -Zentrums in Alkalihalogenid-Kristallen // *Z. Phys.* - 1963. - Bd.173, H.2. - S.184-202.
205. Kersten R. Hyperfine and quadrupole interaction of the F-centre in KCl as measured by ENDOR // *Phys. Stat. Sol.* - 1968. - V.29, N 2. - P.575-586.
206. Klein M.V., Kennedy S.O., Gie T.I., Wedding B. The hydroxyl ion in alkali halide crystals. Crystals grow and characterization // *Math. Res. Bull.* - 1968. - V.3, N 3. - P.677-686.
207. Klick C.C., Kabler M.N. Excited states of the F center // *Phys. Rev.* - 1963. - V.131, N3 - P.1075-1079.

208. Koiller B., Brandi H.S. A self-consistent model for the optical excitations of the U_2 and U_1 centers in alkali halides // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1979. - V.94, N 2. - P.K179-K186.
209. Koiller B., Brandi H.S. A self-consistent model for the electronic structure of the U-center in alkali halides // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1979. - V.92, N 1. - P.279-285.
210. Kokott Ch., Fisher F. Dielectric relaxation of chalcogen-vacancy centers in potassium halide crystals // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1981. - V.106, N 1. - P.141-147.
211. Kokott Ch., Fisher F. O^{2-} -luskens-dipole in rubidiumhalogenide-kristallen // *Z. Phys.* - 1971. - Bd.249, H.1. - S.31-37.
212. Kondo Y., Luty F. Ground and excited-state absorption, emission and Raman properties of F (H) centers in KCl with high KH doping // *Sol. State Commun.* - 1981. - V.40. - P.325-329.
213. Korth K. Ultrarot absorptionspektren photochemisch sensibilisierter Alkalihalogenidkristallen // *Gottinger Nachr., Math.* // *Phys. Kl.* - 1935. - Bd.21, H.1. - S.221-227.
214. Kostlin H. Fluoreszenz hydroxylhaltiger Alkalihalogenide // *Z. Phys.* - 1967. - Bd.204, H.3. - S.290-310.
215. Kostlin H. Luminescence in $KBr:OH^-$ // *Sol. State Commun.* - 1965. - V.3, N 4. - P.81-84.
216. Kristianpoller N., Sever B.R., Zema N. et al. UV radiation induced defect processes in $KBr:OH^-$ crystals // *Cryst. Lattice Defects and Amorph. Mat.* - 1987. - V.17, N 1. - P.139-144.
217. Kuch W. Wissenschaftliche Arbeit zur Prüfung für das Lehramt an Gymnasien. - Stuttgart, 1977. - 105 S.
218. Kurz G. OH^- dissociation and U_2 decomposition in hydroxide-doped KCl and KBr crystals // *Phys. Stat. Sol.* - 1969. - V.31, N 1. - P.93-106.
219. Kurz G. Creation of the $U_2 - F$ centre pairs in U-centre doped KBr crystals // *Phys. Stat. Sol.* - 1969. - V.32, N 1. - P.91-96.
220. Kurz G., Susman S. Generation of U-H center pairs in $KCl:SH^-$ crystals // *Phys. Stat. Sol.* - 1971. - V.46, N 1. - P.K5-K7.
221. Lefrant S., Harker A.H. Theoretical study of F centers in $BaFCl$ and $SrFCl$ // *Sol. State Commun.* - 1976. - V.19, N 9. - P.853-856.
222. Lehmann G., Coker E.H., Scott A.B. New electron-excess color centers in KCl // *J. Sol. State Chem.* - 1972. - N 4. - P.243-249.
223. Lehnert G., Spaeth J.M. ENDOR measurements of interstitial atoms in RbCl (U_2 -centres) // *Phys. Stat. Sol.* - 1969. - V.31, N 2. - P.703-712.
224. Leigh R.S., Sigeti B. Absorption by the vibrations of uncharged atoms // *Proc. Roy. Soc. A.* - 1967. - V.301, N 1465. - P.211-221.
225. Lewis W.B., Pretzel F.E. Properties of lithium hydride: Paramagnetic resonance of color centers // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1961. - V.19, N 1/2. - P.139-146.
226. Lifante G., Silfsten P., Gusso F. Formation kinetics of $(F_2^-)_H$ centers in $NaCl:OH^-$ crystals // *Phys. Review. B.* - 1989. - V.40, N 14. - P.9925-9929.
227. Lohse F., Reuter G., Spaeth J.M. Optical investigation of atomic hydrogen centers in alkali chlorides doped with J or Br^- // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1978. - V.89, N 1. - P.109-116.
228. Lohse F., Spaeth J.M. Fluorescence of interstitial atomic hydrogen in alkali halides doped with I // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1979. - V.93, N 1. - P.153-160.
229. Lupke A.D. Über sensibilisierung der photochemischen Wirkung in alkalihalogenidkristallen // *Ann. Phys. (5)*. - 1934. - Bd.21, H.1. - S.1-14.
230. Luty F., Costa Ribeiro S., Mascarenhas S., Sterz V. Photoelastic measurements of the volume expansion by the $U_2 \rightarrow F$ and $U \rightarrow \alpha$ transformation in KBr // *Phys. Rev.* - 1968. - V.168, N 3. - P.1080-1086.
231. Martienssen W. Photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen // *Z. Phys.* - 1952. - Bd.131, H.4. - S.488-504.
232. Martienssen W., Pick H.Z. Quantitative Röntgenverfärbung sensibilisierter KBr-Kristalle // *Z. Phys.* - 1953. - Bd.135, H.2. - S.309-311.
233. Martienssen W. Über die Exitonbanden der Alkalihalogenidkristalle // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1957. - V.2, N 48. - P.257-267.
234. Matos M., Maffeo B. Molecular cluster -INDO calculation of substitutional defects in alkali halides // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1984. - V.124, N 2. - P.757-765.
235. Matos M.O.M., Brandi N.S., Maffeo B. Wave function for the interstitial hydrogen atom in SrF_2 // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1976. - V.75, N 1. - P.271-278.

236. **Matthew J.A.D., Hart-Davis A.** Theory of isotopic effects in the electron-phonon interaction // *Phys. Rev.* - 1968. - V.168, N 3. - P.936-946.
237. **Mayhugh M. R., Christy R. W.** V_3 band in LiF // *Phys. Rev. B.* - 1970. - V.2, N 8. - P.3330-3333.
238. **Meistrich M.L. U.V.** and I.R. absorption in OH^- doped NaF // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1968. - V.29, N 7. - P.1119-1125.
239. **Meyer B.K., Heder G., Lohse F., Spaeth J.M.** Optically detected magnetic resonance of a relaxed excited state of atomic hydrogen centers in KCl and RbCl doped with I // *Sol. State Commun.* - 1982. - V.43, N 5. - P.325-329.
240. **Meyer B.K., Spaeth J.M.** ODMR of relaxed excited states of interstitial atomic hydrogen centers in alkali halides // *Rad. Effects.* - 1983. - V.73, Pt.B, N 1-4. - P.87-93.
241. **Meyer B.K., Spaeth J.M.** Magneto-optical study of the unrelaxed excited state of interstitial atomic hydrogen centers in mixed configuration in alkali halides // *J. Phys. C:Sol. State Phys.* - 1984. - V.17, N 12. - P.2213-2223.
242. **Mimura M., Uemura Y.** On the electronic structure of the U_2 -center in KCl crystals I // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1959. - V.14, N 8. - P.1011-1022.
243. **Mito K., Hirai M.** F center formation by photoconversion in KCl crystals containing S ions // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1987. - V.56, N 5. - P.1874-1880.
244. **Mitra S.S., Brada Y.** U centers in CsBr // *Phys. Rev.* - 1966. - V.145, N 2. - P.626-627.
245. **Mitra S.S., Singh R.S., Brada Y.** Band shape and phonon broadening of U bands in alkali halides // *Phys. Rev.* - 1969. - V.182, N 3. - P.953-960.
246. **Morato S.P., Luty F.** Hydrogen defects from UV photodissociation of OH^- centres in alkali halides // *Phys. Rev. B.* - 1980. - V.22, N 10. - P.498-499.
247. **Morato S.P., Luty F.** Photochemistry and reaction of OH^- defects and F centers in alkali halides // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1980. - V.41, N 11. - P.1181-1186.
248. **Morato S.P., Gomes L.** Kinetics of U_2 to H_2O^- defects conversion in OH^- doped KCl and KBr // *J. Phys.* - 1980. - V.41, C 6, Suppl.7. - P.155-158.
249. **Mowery P.L., Dickinson J.R., Schatz P.N.** Magnetic circular dichroism of the U center in KCl // *Sol. State Commun.* - 1971. - V.9, N 20. - P.1785-1788.
250. **Niclaus E., Fisher F.** F centers of two types in BaFCl crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1972. - V.52, N 2. - P.53-460.
251. **Pan D.S., Luty F.** Defects pairs of F centres and substitutional H_3^- centers (U centers) in alkali halides // *Phys. Rev. B.* - 1978. - V.18, N 6. - P.1868-1875.
252. **Pena J.V., Alonso P.J., Alcalá.** Radiation effects in hydrolyzed CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1988. - V.49, N 3. - P.273-278.
253. **Physics of color centers** / Ed. by Fowler W.B. N.Y.; London: Acad. Press. - 1968. - 655 p.
254. **Pick H.** Struktur von Störstellen in Alkalihalogenidkristallen // *Springer Tracts. Mod. Phys.* - 1965. - V.38. - P.1-83.
255. **Pick H.** Einführung in die Festkörperphysik // *Wiss. Buchgesellschaft.* - Darmstadt, 1978. - S.512.
256. **Pinto J.F., Georjoui E., Pollock C.R.** Stable color center laser in OH^- doped NaCl operating in 1.41-1.81 m region // *Optic letters.* - 1986. - V.11, N 8. - P.519-521.
257. **Pipkin F.M., Lambert R.H.** Hyperfine splitting of hydrogen and tritium II // *Phys. Rev.* - 1962. - V.127, N 3. - P.787-792.
258. **Pohl R.W.** Electron conductivity and photochemical processes in alkali halide crystals // *Proc. Phys. Soc.* - 1937. - V.49, extra pt. - P.3-37.
259. **Pollock C.R.** Optical properties of laser active color centers // *J. Luminescence.* - 1986. - V.35, N 2. - P.65-78.
260. **Pollock C.R., Pinto J.F., Georgiou E.** Recent progress in color center lasers // *Appl. Phys. B.* - 1989. - V.48, N 4. - P.287-292.
261. **Radzhabov E.** A model of titanium luminescence centers in lithium and sodium fluorides // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1983. - V.115, N 1. - P.83-88.
262. **Radzhabov E.** Luminescence centers in $\text{LiF}:\text{Li}_2\text{O}$ // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1983. - V.115, N 1. - P.K25-K28.
263. **Radzhabov E.** Optical transition of chalcogen-vacancy centers in ionic crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1986. - V.136, N 2. - P.K139-K143.
264. **Radzhabov E.** Impurities centers in $\text{LiF}:\text{Li}_2\text{O}$ // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1984. - V.123, N 1. - P.K79-K82.
265. **Radzhabov E.** Photodissociation of $\text{O}_2^- - \text{v}_a^+$ centers in LiF // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1985. - V.130, N 1. - P.K55-K58.

266. Radzhabov E. Vacuum ultraviolet absorption and dissociation of H_2^+ and OH^+ centers in NaF // Phys. Stat. Sol. (b). - 1987. - V.144. - P.K151-K155.
267. Radzhabov E. Reaction of OH^+ and F centers in sodium halides // Phys. Stat. Sol. (b). - 1988. - V.149, N 2. - P.441-446.
268. Radzhabov E., Figura P. Optical properties of oxygen-vacancy centers in fluorite // Phys. Stat. Sol. (b). - 1986. - V.136, N 2. - P.K55-K59.
269. Raoux D. Etude par la resonance paramagnetique electronique de defauts d'irradiation creee dans le fluorure de lithium par une forte irradiation aux neutrons a 77 K // These doct.Sci. Phys.Univ. - Paris - Sud. - 1974. - P.174.
270. Rauch R., Schwotzer G. Disturbed colour centres in oxygen doped alkaline earth fluoride crystals after X-ray irradiation at 77 and 295 K // Phys. Stat. Sol. (a). - 1982. - V.74, N1. - P.123-132.
271. Reuter G., Schwan L.O., Spaeth J.M. ESR detection of H centre generation by photodestruction of U_2 centres in KCl // Phys. Stat. Sol. (b). - 1972. - V.53, N 1. - P.K29-K31.
272. Reuter G., Lohse F., Spaeth J.M. Generation of dichroic H centres in KCl by polarized optical bleaching of interstitial atomic hydrogen // Phys. Stat. Sol. (b). - 1979. - V.96, N 1. - P.243-250.
273. Rexroad H.N., Gordy W. Electron spin resonance of free radicals produced by gamma irradiation of various substances at 4.2 K // Phys. Rev. - 1962. - V.125, N 1. - P.242-247.
274. Robert R., de Souza M. Local modes of H^+H^+ , D^+D^+ and H^+D^+ pairs in KBr, KJ, NaCl, RbCl // Phys. Rev.B. - 1974. - V.9, N 12. - P.5257-5263.
275. Rockstad H.K. U center in potassium bromide // Phys. Rev.A. - 1965. - V.140, N 1A. - P.A311-A316.
276. Rodriguez-Mijangos R., Vazquez G., Rodriguez A. A simple theoretical study of the interaction between F and U_2 centers in alkali halides // Cryst. Lattice Defects and Amorph. Mater. - 1987. - V.14, N 2. - P.115-120.
277. Rolfe J. Hydroxide absorption band in alkali halide crystals // Phys. Rev. Letters. - 1958. - V.1, N 2. - P.56-58.
278. Root K.D.J., Symons M.C.R., Weatherly B.C. Electron spin resonance spectrum of HCN in alkali halide matrices // Molec. Phys. - 1966. - V.11, N 2. - P.161-164.
279. Ruhenbeck C. Loslichkeit, Diffusion und Ultrarotabsorption von Wassermolekulen in Alkalihalogenidkristallen. // Z. Phys. - 1967. - Bd.207, H.5. - S.446-469.
280. Rusch W., Seidel H. The F center containing a water molecule // Sol. State Commun. - 1971. - V.9, N 3. - P.231-233.
281. Rusch W., Seidel H. The H_2O^+ centre in KCl: An F-like paramagnetic and paraelectric defect // Phys. Stat. Sol. (b). - 1974. - V.63, N 1. - P.183-195.
282. Sammel B. Calculation of isotropic ESR-parameter of an interstitial H-atom in alkali halides // Phys. Stat. Sol. - 1965. - V.12, N 1. - P.K11-K14.
283. Sammel B. A calculation of the wavefunction and isotropic hyper structure constants of the U_2 -centre in NaCl and KCl // Phys. Stat. Sol. - 1969. - V.34, N 1. - P.409-419.
284. Sander W. Elektronenspin-Resonanz von Sauerstoffzentren in KCl und KBr // Naturwissenschaften. - 1964. - Bd.51, H.17. - S.404-407.
285. Sander W. Elektronenspinresonanz von Kaliumchlorid mit sauerstoffhaltigen Zusatzen // Z. Phys. - 1962. - Bd.169, H.3. - S.353-363.
286. Schechter D. Continuum theory of the U_2 center in alkali halides // Phys. Rev. - 1969. - V.180, N 3. - P.896-902.
287. Schluger A., Mysovskii S.N., Nepomnyashikh A.I. Formation of self trapped holes under optical excitation of impurity centers in LiF crystals // J. Phys. Chem. Solids. - 1988. - V.49, N 9. - P.1043-1045.
288. Schmid D. Der g-Faktor von F-Zentren in Alkalihalogenid Kristallen // Phys. Stat. Sol. - 1966. - V.18, N 2. - S.653-666.
289. Schneider I., Bailey C.E. Charged F-aggregate centers in NaCl // Sol. State Commun. - 1969. - V.7, N 9. - P.657-660.
290. Schoemaker D. Elektron-Paramagnetic-resonance study of the structure and motions of H_A and H_{AA} centers in Na^+ and Li^+ doped KCl // Phys. Rev.B. - 1971. - V.3, N 10. - P.3516-3531.
291. Schoemaker D. Games people with interstitials (in alkali halides) // J. Physique. - 1976. - V.37, C7, Suppl.12. - P.7-63.
292. Schwan L. LCAO-MO-Matrix method for many electron systems and their application to defects in ionic crystals // J. Physique. - 1976. - V.37, C7, Suppl.12. - P.174-176.

293. Schwan L.O., Goigle W., Paus H. Optical and EPR investigations of a new hydrogen center in potassium chloride // *Z. Phys.* - 1979. - Bd.35, H.1. - S.43-50.
294. Schwan L.O., Paus H.J., Bauer R., Spaeth J.M. Formation kinetics and structure of interstitial atomic-hydrogen centers in KCl and PbCl doped with Br⁻ or I⁻ ions // *Semiconductors and Insulators.* - 1980. - V.5, N 1. - P.91-109.
295. Sennet C.T. The effect of the lattice on the optical absorption band width and Raman effect of the U-centre // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1965. - V.26, N 7. - P.1097-1106.
296. Shamu R.E., Hartmann W.M., Yasaitis E.L. Localized vibrations of atomic hydrogen in CaF₂ // *Phys. Rev.* - 1968. - V.170, N 3. - P.822-824.
297. Singh R.S., Galepeau D.W., Mitra S.S. U-band transition energies in alkaline-earth fluorides // *J. Chem. Phys.* - 1970. - V.52, N 5. - P.2341-2344.
298. Singh R.S., Mitra S.S., Tanton G.A., Shatas R.A. U-band in cesium halides // *J. Chem. Phys.* - 1972. - V.56, N 12. - P.5963-5969.
299. Smith D.Y. Calculation of the g-factor of hydrogen and the alkali atoms trapped in rare-gas solids // *Phys. Rev.A.* - 1964. - V.133, N 4A. - P.A1087-A1097.
300. Smith D.Y., Dexter D.L. Optical absorption strengths of defects in insulators. The f-sum rule, Smakula's equation, effective fields and application to color centers in alkali halides // *Progr. Optics 10.* - Amsterdam; London, 1972. - P.167-228.
301. Smith D.Y., Spinolo G. K- band in colored alkali halide crystals // *Phys. Rev.A.* - 1965. - V.140, N 6A. - P.A2121-A2129.
302. Smith D.Y., Spinolo G. Optical absorption and photoconductivity in the K- band of some colored alkali halides // *Phys. Rev.A.* - 1965. - V.140, N 6A. - P.A2117-A2120.
303. Sothe H., Studinski P., Spaeth J.M. Pairs of F centres and F impurities in KCl studied by ENDOR // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1985. - V.130, N 1. - P.339-346.
304. Spaeth J.M. Electron-Kern-Doppelresonanz-Untersuchung von U₂- Zentren in Kaliumchlorid // *Z. Phys.* - 1966. - Bd.192, H.2. - S.107-141.
305. Spaeth J.M. ENDOR study of hydrogen atoms in KCl crystals // *J. Physique.* - 1967 (1968). - V.28, N8, 9, Suppl. - P.146-153.
306. Spaeth J.M. Influence of zero-point vibration on the superhyperfine interaction of hydrogen and deuterium centres in KCl // *Phys. Stat. Sol.* - 1969. - V.34, N 2. - P.171-181.
307. Spaeth J.M. Electronenspinresonanz- und ENDOR -Untersuchung von atomaren Wasserstoff in Alkalihalogeniden: Diss., Lehrberecht (venia legendi), Fach. Phys. Univ. - Stuttgart, 1969. - 101 S.
308. Spaeth J.M. Atomic hydrogen as a model defect in alkali halides // *Defects Insul. Crystal Proc. Int. Conf.*, Riga, may 18 - 23, 1981. - Berlin, 1981. - P.232-252.
309. Spaeth J.M. Atomic hydrogen and muonium in alkali halides // *Hyperfine Interaction.* - 1986. - V.32, N 1-4. - P.641-658.
310. Spaeth J.M., Seidel H. ESR and ENDOR investigation of interstitial: Theoretical interpretation // *Phys. Stat. Sol.* - 1971. - V.46, N 1. - P.323-336.
311. Spaeth J.M., Sturm M. ESR and ENDOR investigation of interstitial hydrogen atoms in alkali halides: Experimental results // *Phys. Stat. Sol.* - 1970. - V.42, N 2. - P.739-748.
312. Spector H.N., Mitra S.S., Schmeising H.N. Electronic structure of the U-center // *J. Chem. Phys.* - 1967. - V.46, N 7. - P.2676-2683.
313. Stable T.F., Scott A.B. The photochemical reaction between F centers and O₂⁻ ions in KCl // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1975. - V.67, N 2. - P.K107-K109.
314. Stoebe T.G. Influence of OH₂⁻ ions on infrared absorption and ionic conductivity in lithium fluoride crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1967. - V.28, N 8. - P.1375-1382.
315. Studzinski P., Niklas J.R., Spaeth J.M. ENDOR study of atomic hydrogen on cation sites in KCl doped with Sr²⁺ // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1980. - V.101, N 2. - P.673-681.
316. Tanton G.A., Shatas R.A., Singh R.S., Mitra S.S. U-band in CsI // *J. Chem. Phys.* - 1970. - V.50, N 2. - P.538-542.
317. Thomas H. Zur Photochemie des KH-KBr-Mischkristalles // *Ann. Phys.* - 1940. - Bd.38, F.5. - S.601-608.
318. Timusk T., Martienssen W. Über den Einfluss von Zwischengitterionen auf die Absorption von Gitterlucken in KBr -Kristallen // *Z. Phys.* - 1963. - Bd.176, H.4. - S.305-312.
319. Tubbs H.R., Scrivener G.E. Colour centre materials for holografy, image recording and data storage // *Non-Silver Photogr.Process. Proc. Symp.*, Oxford, 1973. - London., 1975. - P.161-180.
320. Ueda Y., Takiyama K., Nishi M., Kazumata Y. ESR study of neutron-irradiated LiCl crystals // *Jap. J. Appl. Phys.* - 1978. - V.17, N 7. - P.1167-1170.

321. Ueta M., Hirai M., Watanabe H. Interaction of exciton with electron trapping centers in alkali halide crystals: Quantum yield for the $U \rightarrow F$ conversion and its dependence on U -center concentration // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1960. - V.15, N 4. - P.593-602.
322. Ueta M., Hirai M.J. Exciton-induced photoconductivity of U centers in KCl crystals // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1960. - V.15, N 7. - P.1356-1357.
323. Ueta M., Hirai M., Ikezawa M. Interaction of exciton with electron trapping centers in alkali halide crystals: Exciton induced photoconductivity of U -center // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1961. - V.16, N 3. - P.538-546.
324. Ueta M. Color center studies in alkali halides by pulsed electron beam irradiation // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1967. - V.23, N 6. - P.1265-1279.
325. Wagner M.H., Spaeth J.M. ENDOR study of atomic hydrogen in KI -crystals // *Sol. State Commun.* - 1974. - V.14, N 11. - P.1101-1104.
326. Wandt D., Gellermann W. Efficient CW color center laser operation in the 1.7 to 2.2 μm range based on F_2 -like centers in $KCl:Na :O$ crystals // *Optic Commun.* - 1987. - V.61, N 6. - P.405-409.
327. Wandt D., Gellermann W., Luty F., Welling H. Turnable cw laser operation in 1.45-2.16 μm range based on F_0^- like centers in O_2^- doped $NaCl$, KCl , KBr crystals // *J. Appl. Phys.* - 1987. - V.61, N 3. - P.864-869.
328. Watanabe H. g -value of s -state ions with $(ns)'$ configuration // *Phys. Rev.* - 1966. - V.149, N 1. - P.402-405.
329. Wood R.F., Ganguly B.N. Quantum-mechanical calculation of the infrared properties of H^- ions in potassium halides // *Phys. Rev. B.* - 1973. - V.7, N 4. - P.1591-1602.
330. Wood R.F., Gilbert R.L. Electronic structure of the U center: Force-constant changes and local modes // *Phys. Rev.* - 1967. - V.162, N 3. - P.746-752.
331. Wood R.F., Opik U. Electronic structure of the U center: Optical absorption and lattice relaxation // *Phys. Rev.* - 1967. - V.162, N 3. - P.736-745.
332. Wedding B., Klein M.V. Infrared absorption of the hydroxyl ion in alkali halide crystals // *Phys. Rev.* - 1969. - V.177, N 3. - P.1274-1288.
333. Yang Y., Osten W., Luty F. Total transformation of electronic F centers emission into multiple state CN^- vibrational emission (4,8 μm) in $CsCl$ // *Phys. Rev. B.* - 1985. - V.32, N 4. - P.2724-2726.
334. Yuste M., Lefrant S., Spaeth J.M., Taurel L. Study of U_2 -centres in $BaClF$ and $SrClF$ crystals // *J. Phys. C:Sol. State Phys.* - 1975. - V.8, N 21. - P.3491-3498.
335. Yuste M., Lefrant S., Taurel L., Spaeth J.M. Study of U_2 -centres in $BaClF$ and $SrClF$ crystals // *J. Physique.* - 1977. - C 7, Suppl.12. - P.227-229.
336. Yuste M., Rahmani M., Jemeau D. et al. ESR study of U_2 -centres in $BaClF$ // *J. Phys. C:Sol. State Phys.* - 1973. - V.6, N 21. - P.3167-3173.
337. Yuste M., Taurel L., Rahmani M., Lemonine D. Optical absorption and ESR study of F centers in $BaFCl$ and $SrFCl$ crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1976. - V.37, N 10. - P.961-966.
338. Zhou J.F., Goovaerts E., Schoemaker D. Behavior-type method for polarized Raman spectra of defect in cubic crystals // *Phys. Rev. B.* - 1984. - V.29, N 10. - P.5509-5533.
339. Zhou J.F., Goovaerts E., Schoemaker D. Behavior-type analysis of the polarized Raman spectra of halogen-perturbed interstitial hydrogen atoms in alkali halides // *Phys. Rev. B.* - 1984. - V.29, N 10. - P.5533-5546.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Глава 1. ЦЕНТРЫ КИСЛОРОД-ВАКАНСИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОИДОВ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ.....	5
1.1. Образование центров O^{--} -вакансия в кристаллах	—
1.1.1. Образование центров O^{--} -вакансия в процессе роста	6
1.1.2. Взаимодействие F-центров с ионами молекулярного O_2	7
1.1.3. Взаимодействие F-центров с ионами NO_3^-	8
1.1.4. Взаимодействие F-центров с ионами OH^-	9
1.1.5. Образование центров халькоген-вакансия в кристаллах	12
1.2. Оптические спектры и переориентация центров O^{--} -вакансия в кристаллах	—
1.2.1. Галоиды калия	13
1.2.2. Галоиды натрия	16
1.2.3. Галоиды рубидия	19
1.2.4. Галоиды лития	20
1.2.5. Щелочно-земельные фториды и фторгалоиды	21
1.2.6. Центры халькоген-вакансия в щелочно-галоидных кристаллах	23
1.3. Превращения центров O^{--} -вакансия в кристаллах	25
1.3.1. Фотохимическая реакция	—
1.3.2. Агрегация	29
1.3.3. Захват электронов и дырок центрами O^{--} -вакансия	31
1.3.4. Участие в образовании "лазерных" $(F_2)_n$ -центров	35
1.4. Схема электронных уровней центров O^{--} -вакансия	39
1.4.1. Ранние представления	—
1.4.2. Молекулярная модель центров	41
1.4.3. Структура возбужденных состояний	43
1.4.4. Полуэмпирические расчеты электронной структуры	45
1.4.5. Два типа центров	47
Глава 2. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ	50
2.1. Ионы гидроксидов	51
2.1.1. Ультрафиолетовая полоса поглощения	—
2.1.2. Инфракрасная полоса поглощения	54
2.1.3. Фотолюминесценция	55
2.1.4. Комплексы двухвалентный металл — гидроксид	57
2.1.5. Фотохимическая реакция и другие процессы	58
2.2. Центры металл—кислород	62
Глава 3. U-ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ.....	64
3.1. Теория	—
3.2. Оптическое поглощение U-центров	66
3.3. Фотопроводимость	70
3.4. Силы осцилляторов U-полос поглощения	71
3.5. Фотодиссоциация U-центров	73
3.6. Взаимные фотохимические превращения U_2 - и U_1 -центров	77
Глава 4. Атомарные водородные центры	78
4.1. Изучение междоузельных атомов водорода в основном состоянии	80
4.1.1. Спин-гамма-тонан	—
4.1.2. Исследование H_1^- -центров с помощью методов ЭПР и ДЭЯР	83
4.1.3. Теория	98
4.2. Оптическое исследование междоузельных атомов водорода	101

4.2.1. Поглощение U_2 -центров	101
4.2.2. Свечение U_2 -центров	110
4.3. Фоторазрушение U_2 -центров	114
4.4. ИК-поглощение и комбинационное рассеяние	123
4.5. H_2° -центры	125
Глава 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА С ДОРАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ	128
5.1. H_2S^- -центры	129
5.2. H_2O^- -центры	130
5.3. H_2^- -центры	135
5.4. H_2CN^- -центры	140
Глава 6. ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНЫМИ И ВОДОРОДНЫМИ ЦЕНТРАМИ	142
6.1. Лазеры на $(F_2^+)_n$ -центрах	—
6.2. Фотохромные свойства	145
Список литературы	147

Научное издание

Егранов Александр Васильевич
Раджабов Евгений Александрович

**СПЕКТРОСКОПИЯ КИСЛОРОДНЫХ
И ВОДОРОДНЫХ
ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ
В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

Редактор издательства А.М. Самсоенко. Художественный редактор Л.В. Матвеева. Художник И.Б. Елестратов. Технический редактор Л.П. Минеева. Корректор С.М. Погудкина. Оператор электронной верстки В.Н. Зимина

ИБ № 42832

Сдано в набор 04.03.91. Подписано к печати 06.02.92. Формат 60x90/16. Бумага типографская № 1. Гарнитура таймс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 10. Усл. кр.-отт. 10,4. Уч.-изд. л. 12,5. Тираж 530 экз. Заказ № 683.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука",
Сибирское отделение. 630099 Новосибирск, ул. Советская, 18.

Оригинал-макет изготовлен на настольной издательской системе.

4-я типография издательства "Наука".

630077 Новосибирск, ул. Станиславского, 25.