

УДК 548.0 : 535

**ФОТОДИССОЦИАЦИЯ U-ЦЕНТРОВ  
В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИСТОГО ЛИТИЯ**

*Егранов А. В., Непомнящих А. И.,  
Отрошок В. В., Раджабов Е. А.,  
Черняго Б. П.*

Исследовано фотопреобразование  $U \rightarrow F$  в кристаллах фтористого лития, активированных водородом, при комнатной температуре; сделана оценка сил осциллятора оптических переходов для  $U$ -центров в ВУФ и ИК областях спектра. Для оптического перехода  $1s \rightarrow 2p$   $U$ -центра сила осциллятора равна 1.6. Показано, что с уменьшением постоянной кристаллической решетки в ряду щелочно-галогидных кристаллов сила осциллятора первого электронного перехода увеличивается.

При введении в щелочно-галогидные кристаллы водорода в ультрафиолетовой или ВУФ областях спектра наблюдается так называемая  $U$ -полоса поглощения, которая обусловлена переходом  $1s \rightarrow 2p$  в ионе  $H^-$ , занимающего анионный узел. В кристаллах LiF эта полоса поглощения с максимумом 9.75 эВ и полушириной 0.75 эВ при комнатной температуре была впервые изучена в [1].

Благодаря малой массе водорода его локальные колебания лежат в области относительной прозрачности кристалла и дают характерные спектры поглощения в ИК области. В кристаллах фтористого лития эти спектры исследовались в [2]. Автором обнаружена полоса поглощения с максимумом  $1015 \text{ см}^{-1}$  и полушириной 0.002 эВ при комнатной температуре, обусловленная локальными колебаниями иона водорода  $H^-$  в анионном узле.

Известно, что фотообесцвечивание  $U$ -центров при комнатной температуре приводит к образованию  $F$ -центров и молекул  $H_2$  [3]. В настоящей работе исследовано фотопреобразование  $U \rightarrow F$  в кристаллах фтористого лития при комнатной температуре, сделана оценка сил осциллятора оптических переходов для  $U$ -центров в ВУФ и ИК областях спектра.

Выращивание монокристаллов фтористого лития, активированных водородом, производилось методом Стокбаргера в атмосфере водорода [4]. Шихтой для получения кристаллов служила смесь фтористого лития с необходимым количеством металлического лития. Очистка водорода производилась пропуском его через титановый геттер. Измерение спектров поглощения в ВУФ области производилось на установке, собранной на базе монохроматора ВМР-2. Источником ВУФ излучения служила водородная лампа ВМФ-25 с окном из фтористого магния. Регистрация производилась ФЭУ-142, работающим в режиме счета фотонов. В инфракрасной области спектры поглощения снимались на спектрофотометре «Specord 75 IR».

Обесцвечивание кристаллов LiF- $H^-$  нефильтрованным ВУФ светом водородной лампы ВМФ-25 при комнатной температуре приводит к преобразованию водородных  $U$ -центров в  $F$ -центры (рис. 1, кривая 2). Другие полосы в области между  $U$ - и  $F$ -полосами поглощения не наводятся. На коротковолновом краю  $U$ -полосы при ее обесцвечивании растет поглощение, которое, по-видимому, связано с  $\beta$ -полосой поглощения (экситон, локализованный около  $F$ -центра). Уменьшение  $U$ -полосы сопровождается пропорциональным увеличением кон-

центрации  $F$ -центров (рис. 1, кривая 3), и отношение изменения коэффициентов поглощения  $U$ - и  $F$ -полос равно:  $K_U(\text{см}^{-1})/K_F(\text{см}^{-1})=2.45 \pm 0.15$ .

Из этого соотношения, используя формулу Смакулы, оценивалась сила осциллятора оптического перехода. Для  $F$ -полосы поглощения принимались значения коэффициента преломления  $n=1.418$ , силы осциллятора  $f=0.8$  и полуширины  $\Delta H=0.8$  эВ; для  $U$ -центров  $n=1.6$  [5],  $\Delta H=0.75$  эВ. Подставляя эти значения в формулу Смакулы, получаем силу осциллятора  $f_U$ , равную  $1.6 \pm 0.1$ , и выражение для концентрации  $U$ -центров в виде  $N_U(\text{см}^{-3})=3.14 \cdot 10^{15} K_U(\text{см}^{-1})$ , где  $K_U(\text{см}^{-1})$  — коэффициент поглощения в максимуме  $U$ -полосы.

В кристаллах с низкой концентрацией водорода (до  $\sim 10^{17} \text{см}^{-3}$ ) наблюдается только образование  $F$ -центров даже при полном фоторазрушении  $U$ -центров. При более высоких концентрациях длительное фотообесцвечивание  $U$ -центров

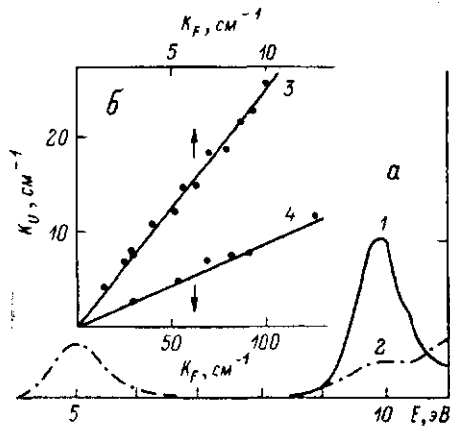


Рис. 1.

а — спектры поглощения кристаллов  $\text{LiF-N}^-$  (1) после обесцвечивания ВУФ светом лампы ВМФ-25 при комнатной температуре (2); б — зависимость увеличения коэффициента поглощения  $F$ -центров от уменьшения поглощения в  $V$ -полосе при 9.75 эВ (3) и  $10^{15} \text{см}^{-2}$  (4) после фотообразования  $V \rightarrow F$ .

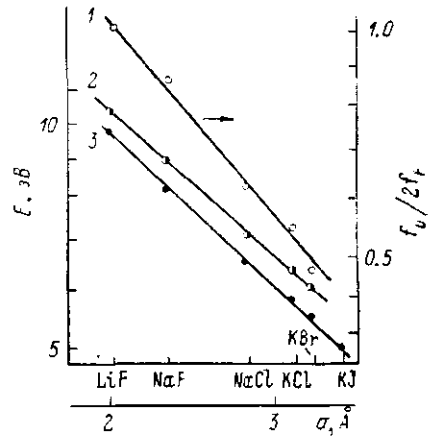


Рис. 2. Зависимость относительной силы осциллятора  $V$ -полосы (1) и положения полос поглощения  $V$  (3) и  $V_a$  (2) от межионного расстояния кристаллической решетки щелочно-галогидных кристаллов.

сопровождается ростом, кроме того, и  $F$ -агрегатных центров. Для оценки силы осциллятора в ВУФ области использовались кристаллы с концентрацией водорода  $\sim 10^{17} \text{см}^{-3}$ , и образование  $F$ -агрегатных центров не наблюдалось.

Величины сил осциллятора  $U$ -полосы, полученных для кристаллов  $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$ , существенно превышают экспериментальные величины сил осциллятора для других щелочно-галогидных кристаллов [3, 6]. Кроме основной  $U$ -полосы поглощения в ЩГК наблюдаются еще две слабые  $U_a$ - и  $U_b$ -полосы поглощения, также обусловленные  $H_a^-$ -центрами и расположенные в более коротковолновой области спектра, чем основная полоса [7]. Учет поглощения более высокоэнергетических  $U$ -полос дает прибавку для сил осцилляторов в кристаллах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  только в пределах 10—15%. Предполагается, что имеются еще более высокоэнергетические полосы поглощения  $H_a^-$ -центров, скрытые собственным поглощением кристалла, которые дают значительный вклад в поглощение и могут объяснить низкие силы осцилляторов для перечисленных кристаллов [8].

В кристаллах  $\text{LiF}$  основная  $U$ -полоса также неэлементарна (рис. 1), со стороны высоких энергий наблюдается плечо, которое обусловлено, по-видимому,  $U_a$ -полосой поглощения. Разложение на гауссианы дает возможность выделить  $U_a$ -полосу поглощения с максимумом 10.2 эВ. Оценка силы осциллятора производилась при учете обеих полос поглощения, так как они плохо разрешимы, и большая величина силы осциллятора показывает, что основное поглощение  $H_a^-$ -центров приходится на эти две полосы поглощения.  $U_a$ -полосы поглощения [7], так же как и  $U$ -полосы поглощения, удовлетворяют соотношению Мольво—Айви (рис. 2, кривые 2, 3).

Сравнивая относительные силы осцилляторов  $U$ -полос поглощения в разных щелочно-галогидных кристаллах, можно заметить, что с увеличением меж-ионного расстояния кристаллической решетки сила осциллятора монотонно уменьшается. Эта зависимость в двойных логарифмических координатах выражается прямой (рис. 2, кривая 1). Основную причину того, что  $U$ -центры в кристаллах NaCl, KCl и KBr имеют довольно низкую силу осциллятора первого перехода, Смит [8] видел в том, что пространственная протяженность нерелаксированного возбужденного состояния  $U$ -центра значительно больше протяженности основного состояния. Это приводит к слабому перекрытию основного и возбужденного состояний, а значит, и к малой величине силы осциллятора первого перехода  $1s \rightarrow 2p$ . Это положение существенно отличается от  $F$ -центра, который можно приближенно рассматривать как электрон, находящийся в цилиндрической потенциальной яме с диаметром, равным постоянной решетки [9]. В этом случае протяженность нерелаксированного возбужденного и основного состояний приблизительно равны, что дает большую величину силы осциллятора первого перехода.

Далее оптические переходы  $U$ -центра хорошо описываются моделью Гурари [10], в которой в основном состоянии оба электрона находятся вблизи ядра, занимая  $1s$ -орбиталь, а в возбужденном состоянии один электрон остается на  $1s$ -орбитали, а другой удерживается потенциалом, создаваемым решеткой, т. е. по существу возбужденное состояние  $U$ -центра рассматривается как возбужденный  $2p$ -уровень  $F$ -центра, который слабо взаимодействует с оставшимся атомом водорода.

Можно полагать, что основное состояние  $U$ -центра во всех щелочно-галогидных кристаллах примерно постоянно и в основном определяется размерами иона водорода  $H^-$ , в то время как его возбужденное состояние зависит от размеров возбужденного состояния  $F$ -центра и растет с увеличением 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 более высокой величине силы осциллятора первого перехода.

Фотообесцвечивание водородных  $H_a^-$ -центров, так же как и в случае с ВУФ полосой поглощения, сопровождается разрушением полосы поглощения  $1015 \text{ см}^{-1}$  и пропорциональным увеличением  $F$ -полосы поглощения, при этом отношение коэффициентов поглощения равно:  $K_F (\text{см}^{-1})/K_U (\text{см}^{-1}) = 11.3 \pm 0.7$  (рис. 1, кривая 4).

Из этой величины отношения коэффициентов поглощения при преобразовании  $U \rightarrow F$  также сделаем оценку силы осциллятора полосы поглощения  $1015 \text{ см}^{-1}$ , используя показатель преломления  $n = 1.09$  [11],  $\Delta H = 0.002 \text{ эВ}$ . Принимая во внимание тот факт, что масса  $H^-$ -иона в 1836 раз больше массы электрона, получим величину силы осциллятора полосы поглощения  $1015 \text{ см}^{-1}$ . Она равна  $0.39 \pm 0.03$  и с хорошей точностью совпадает со значением силы осциллятора  $f = 0.4$  для этой полосы, полученной в [2], где использовался химический анализ для определения концентрации водорода в кристаллах фтористого лития.

Для оценки силы осциллятора в ИК области спектра использовались кристаллы с концентрацией водорода порядка  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , и фотообесцвечивание  $U$ -центров производилось до появления  $F$ -агрегатных центров.

Хорошее согласие величин сил осцилляторов, полученных с помощью преобразования  $U \rightarrow F$  и химического анализа, предполагает, что из каждого  $U$ -центра при фоторазрушении образуется один  $F$ -центр.

#### Литература

- [1] Beament J. H., Bordas J., Bourdillon A. J., Hayns M. R. — J. Phys. C, 1974, v. 7, N 18, p. L349—L351.
- [2] Dötsch H. — Phys. St. Sol., 1969, v. 31, N 2, p. 649—659.
- [3] Ueta M., Hirai M., Watanabe H. — J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15, N 4, p. 593—602.
- [4] Непомнящих А. И., Татарinov А. Г., Чернов В. Г., Ким В. Г., Ермолаев А. Е. — В кн.: Всесоюз. совещ. «Синтез, свойства, исследование и

- 
- технология люминофоров для отображения информации»: Тез. докл. Ставрополь, 1982, с. 86.
- [5] Зайдель А. Н., Шрейдер Е. Я. — Вакуумная спектроскопия и ее применение. М., 1976.
  - [6] Timusk T., Martienssen W. — Zs. Phys., 1963, B. 176, N. 4, S. 305—312.
  - [7] Goto T., Ishi T., Ueta M. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, v. 18, N 10, p. 1422—1429.
  - [8] Smith D. Y., Dexter D. L. — Progr. Optics, Amsterdam—London, 1972, v. 10, p. 167—228.
  - [9] Fowler W. B. — In: Physics of color centers / Ed. by W. B. Fowler. 1968.
  - [10] Gourary B. S. — Phys. Rev., 1958, v. 112, N 2, p. 337—340.
  - [11] Криксунов Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники. М., 1978.

Поступило в Редакцию 7 июля 1987 г.

---