

УДК 535.34 : 548.0

### ОБРАЗОВАНИЕ $H_a^-H_a^-$ -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИСТОГО ЛИТИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ

Егранов А. В., Непомнящих А. И., Отрошок В. В., Черняго Б. П.

В кристаллах фтористого лития, активированных водородом, исследованы парные  $H_a^-H_a^-$ -центры. Показано, что рентгеновское облучение при комнатной температуре приводит к увеличению концентрации парных  $H_a^-H_a^-$ -центров, по-видимому, за счет последовательного захвата междоузельных атомов водорода  $H_i^0$   $M$ -центрами и образовавшимися  $F_H$  ( $H_a^-$ )-центрами:  $M + H_i^0 + H_i^0 \rightarrow F_H(H_a^-) + H_i^0 \rightarrow H_a^-H_a^-$ .

В щелочно-галогидных кристаллах с большим содержанием водорода появляются полосы поглощения, обусловленные локальными колебаниями парных  $H_a^-H_a^-$ -центров (парный центр представляет собой два иона водорода в соседних узлах анионной подрешетки) [1, 2]. Центры имеют точечную группу симметрии  $C_{2v}$ . Три из шести невырожденных локальных мод — продольная  $L$  и поперечные  $T_1, T_2$  — наблюдаются в спектрах поглощения в инфракрасном диапазоне.

В KCl, KBr, KI, RbCl парные  $H_a^-H_a^-$ -центры можно получить при относительно небольшой концентрации водорода в кристаллах. После преобразования  $U$ - в  $F$ -центры и последующего фотопревращения последних в  $M$ -центры при комнатной температуре наблюдаются разрушение  $M$ -полосы и рост полос поглощения парных  $H_a^-H_a^-$ -центров. Предполагается, что разрушение  $M$ -центров связано с захватом ими междоузельных молекул водорода  $H_{2i}$ , которые, однако, не взаимодействуют с  $F$ -центрами



Подобным образом получить  $H_a^-H_a^-$ -центры в кристаллах NaCl не удалось [2]. Нагрев кристалла вплоть до температуры разрушения  $M$ -центров не сопровождался увеличением концентрации парных водородных центров. Возможно, что при этих температурах молекулы  $H_{2i}^0$  еще недостаточно подвижны.

В данной работе сообщаются результаты исследования парных водородных  $H_a^-H_a^-$ -центров в кристаллах фтористого лития. Обсуждается причина низкой эффективности их образования при термическом разрушении  $M$ -центров.

#### Экспериментальная техника

Выращивание монокристаллов фтористого лития, активированных водородом, производилось методом Стокбаргера в атмосфере водорода по описанной ранее методике [3]. В работе использовались кристаллы с содержанием водорода от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Измерение спектров поглощения в видимой и ИК областях спектра производилось соответственно на спектрофотометрах Spexord UV-VIS и Spexord 75 IR. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре РЭ 1306 при 80 и 295 К в условиях отсутствия насыщения. Окрашивание кристаллов производилось рентгеновским излучением трубки БХВ-12 (50 мА, 40 кВ). Концентрация водорода в кристаллах LiF определялась оптическими методами с использованием спектров поглощения в ВУФ- и ИК областях спектра или волномерметрическим методом путем растворения образцов в растворе серной кислоты с последующим определением выделившегося водорода.

## Результаты и обсуждение

В спектрах поглощения кристаллов LiF с достаточно большой концентрацией водорода ( $\geq 0.1$  мол %) кроме основной  $U$ -полосы ( $1015 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдаются боковая  $1320 \text{ см}^{-1}$ , а также полоса поглощения с максимумом  $940 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. С увеличением концентрации водорода в кристаллах фтористого лития происходит рост полосы  $940 \text{ см}^{-1}$  по квадратичному закону (рис. 1, кривая 2). Такая зависимость характерна для парных центров. Поэтому эту полосу можно приписать парным водородным центрам  $\text{H}_a^-\text{H}_a^-$ .

Охлаждение кристаллов LiF- $\text{H}^-$  до температуры жидкого азота приводит к сдвигу полосы  $940$  до  $948 \text{ см}^{-1}$  и разрешению другой полосы поглощения пар-

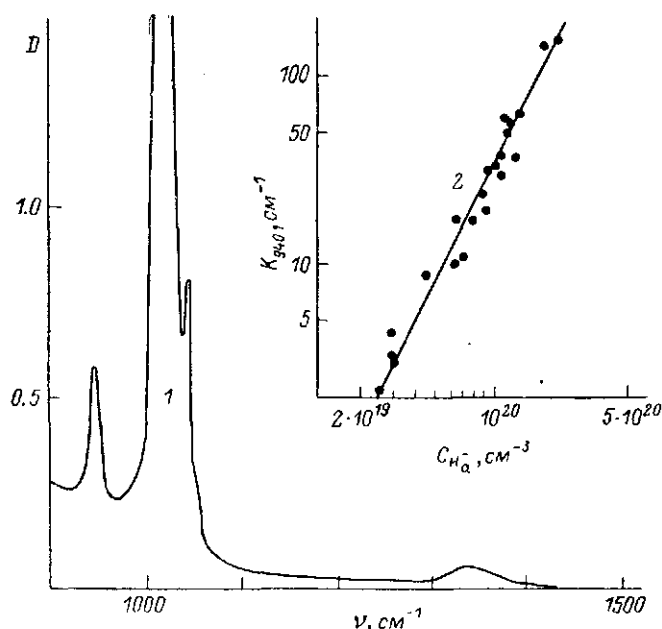


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла LiF- $\text{H}^-$  ( $C_{\text{H}^-} = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;  $d = 0.25 \text{ мм}$ ) при 80 К (1); зависимость коэффициента поглощения полосы  $940 \text{ см}^{-1}$  от концентрации водорода в LiF в логарифмических координатах (2).

ных  $\text{H}_a^-\text{H}_a^-$ -центров при  $1044 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 1).  $L$ -полоса парных  $\text{H}_a^-\text{H}_a^-$ -центров обычно наблюдается с низкоэнергетической стороны  $U$ -полосы поглощения, а две поперечные  $T_1$  и  $T_2$  — с высокоэнергетической, при этом  $T_1$ -полоса поглощения имеет значительно большую ширину, чем остальные, и, следовательно, меньшее оптическое поглощение [1, 2]. На основании этого полосу поглощения  $948 \text{ см}^{-1}$  разумно связать с продольной  $L$ -модой, а полосу  $1044 \text{ см}^{-1}$  — с поперечной  $T_2$ -модой. Поглощение, связанное с локальной модой  $T_1$ , не обнаружено при 80 К.

При рентгеновском облучении (доза  $(\sim 0.3 \div 3.0) \cdot 10^5 \text{ Гр}$ ) при 295 К полосы поглощения парных  $\text{H}_a^-\text{H}_a^-$ -центров значительно увеличиваются или возникают в тех кристаллах, в которых до облучения не наблюдались. Радиационно-наведенные пары  $\text{H}_a^-\text{H}_a^-$ -центры устойчивы при комнатной температуре, а термическое разрушение их происходит при  $520\text{--}540 \text{ К}$ . На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов поглощения  $M$ - и  $\text{H}_a^-\text{H}_a^-$ -центров от температуры отжига кристалла (кривые 4 и 5 соответственно). При температуре около  $390 \text{ К}$  разрушение  $M$ -центров сопровождается небольшим увеличением концентрации парных  $\text{H}_a^-\text{H}_a^-$ -центров, однако не столь значительным, как в случае кристаллов KCl, KBr, KJ, RbCl [1, 2]. Для выяснения причины этого проведен ряд экспериментов при температуре жидкого азота.

В спектре поглощения кристаллов LiF- $\text{H}^-$ , облученных рентгеновским излучением при 80 К (рис. 3, кривая 1), кроме  $F$ -полосы наводятся две дополнитель-

ные полосы поглощения при 3.5 и 2.4 эВ. Полоса поглощения 3.5 эВ расположена в области поглощения  $V_k$ -центров, однако сигнала ЭПР от  $V_k$ -центров в кристаллах  $\text{LiF-H}^-$  в отличие от «чистых» кристаллов не обнаружено. Полосы поглощения 3.5 и 2.4 эВ принадлежат одному центру, так как при отжиге кристалла имеет место пропорциональное изменение этих полос.

В спектре ЭПР (рис. 4) кристаллов  $\text{LiF-H}^-$ , облученных рентгеновским излучением при 80 К, наблюдается изотропный дублетный спектр с константой сверхтонкого расщепления  $518 \pm 2$  Гс и полушириной  $45 \pm 3$  Гс, что указывает на присутствие атомарного водорода. Наиболее вероятно, что этот спектр принадлежит атомарному водороду, находящемуся в междоузлии  $\text{H}_i^0$ . Атомарный водород в анионном узле  $\text{H}_i^0$  имеет спектр со значительно меньшей полушириной каждой компоненты [4], а в катионном узле  $\text{H}_i^+$ -центры образуются только в кристаллах, содержащих двухвалентные катионы с компенсирующими катионными вакансиями [5, 6].

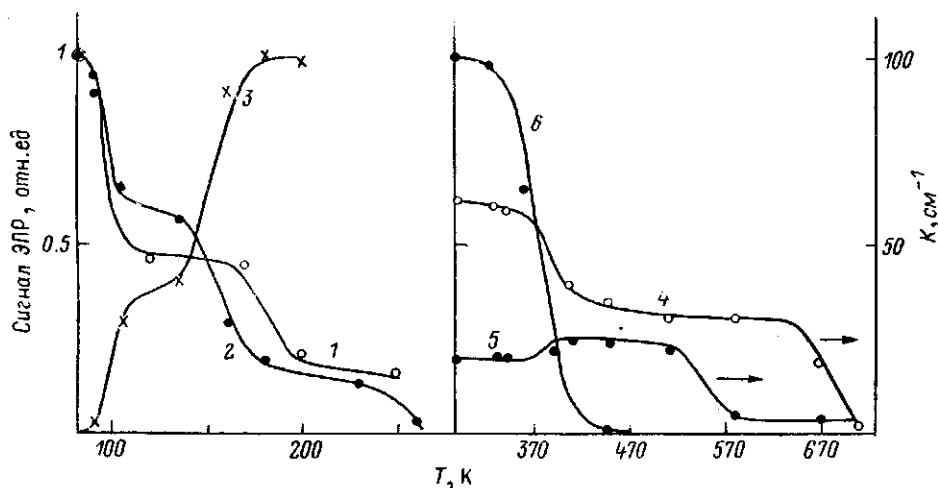


Рис. 2. Температурные зависимости изменения сигнала ЭПР  $\text{H}_i^0$ -атомов водорода (1), полос поглощения 3.5 и 2.4 эВ (2), полосы 5.05 эВ (3, 6), разрушения  $M$ -центров (4) и изменения концентрации парных  $\text{H}_2^+\text{H}_2^-$ -центров (5) в кристаллах  $\text{LiF}$ , активированных водородом.

На рис. 2 видно, что отжиг сигнала ЭПР (кривая 1) хорошо коррелирует с разрушением полос поглощения 3.5 и 2.4 эВ (кривая 2). Кроме того, обесцвечивание кристаллов светом 3.68 эВ (азотный лазер) при 80 К приводит к разрушению этих полос поглощения, одновременно исчезает сигнал ЭПР от  $\text{H}_i^0$ -центров. Следовательно, полосы поглощения 3.5 и 2.4 эВ можно связать с длинноволновым поглощением  $\text{H}_i^0$ -центров. Разрушение сигнала ЭПР и полос поглощения  $\text{H}_i^0$ -центров при нагреве кристалла происходит в несколько этапов, что, по-видимому, связано с тем, что подвижные при температуре выше 110 К  $\text{H}_i^0$ -центры [7] закрепляются у некоторых дефектов. Это повышает их термическую стабильность. Так, например, в кристаллах  $\text{KCl}$  междоузельные атомы водорода стабилизируются  $\text{OH}^-$ -центрами [8].

Термическое разрушение полос поглощения  $\text{H}_i^0$ -центров сопровождается ростом полосы с максимумом 5.05 эВ (рис. 2, кривая 3 и рис. 3, кривая 2), расположенной в районе  $F$ -полосы. Можно полагать, что центры 5.05 эВ образуются вследствие захвата междоузельного атома водорода  $\text{H}_i^0$  ионом водорода в анионном узле —  $U$ -центром:  $\text{H}_i^0 + \text{H}_a^- \rightarrow (\text{H}_2^-)_a$ . От  $(\text{H}_2^-)_a$ -центров наблюдается триплетный сигнал ЭПР с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1 (на рис. 4 не показан). Реакция взаимодействия подвижных атомов водорода  $\text{H}_i^0$  с  $U$ -центрами с образованием  $(\text{H}_2^-)_a$ -центров предложена в [9]. Более детальное описание этих результатов будет сделано в следующей статье. В данной работе нас интересует только тот факт, что центры 5.05 эВ образуются при захвате некоторым дефектом междоузельного атома водорода. В щелочно-галогидных кристаллах исследовано образование различных центров, связанных с процессом зах-

вата подвижных атомов водорода  $H_i^0$ . В кристаллах KCl, KBr образуются  $H_2O^-$ -центры путем захвата  $OH^-$ -центрами междоузельных атомов водорода  $H_i^0$  [10, 11]. Эти центры имеют сложные полосы поглощения в районе F-полосы. В кристаллах с примесью  $SH^-$  образуются  $H_2S^-$ -центры [12].

Центры, ответственные за полосы 5.05 эВ, можно получить после длительного облучения кристалла LiF- $H^-$  нефилтрованным ВУФ светом лампы ВМФ-25. На первом этапе в результате диссоциации U-центров образуются обычные F-центры [3]; длительное освещение приводит к смещению F-полосы поглощения в коротковолновую сторону, которое связано с образованием центров 5.05 эВ.

Изменение температуры от 80 К до комнатной практически не меняет положения полосы поглощения 5.05 эВ, в то время как F-полоса сдвигается в длинноволновую сторону до 4.95 эВ.

Изменение температуры от 80 К до комнатной практически не меняет положения полосы поглощения 5.05 эВ, в то время как F-полоса сдвигается в длинноволновую сторону до 4.95 эВ.

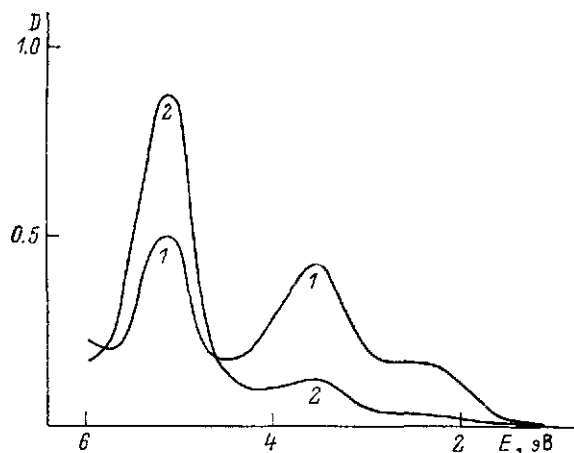


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов LiF- $H^-$  при 80 К, облученных рентгеновским излучением при 80 К (1), с последующим нагревом до 170 К (2).

Термическое разрушение центров 5.05 эВ происходит при температурах около 390 К и совпадает с разрушением M-центров и небольшим увеличением концентрации  $H_a^-H_a^-$ -центров (рис. 2, кривая б). Так как процесс образования центров 5.05 эВ связан с захватом междоузельного атома водорода  $H_i^0$ , то можно полагать, что разрушение этих центров приводит к освобождению  $H_i^0$ , которые захватываются M-центрами с образованием F-центров, расположенных рядом с U-центрами. Последующий захват этими  $F_H(H_a^-)$ -центрами другого междоузельного атома водорода приводит к образованию парных  $H_a^-H_a^-$ -центров

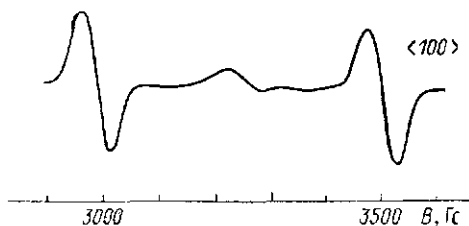


Рис. 4. Производная ЭПР поглощения кристаллов LiF- $H^-$  при 80 К, облученных рентгеновским излучением при 80 К ( $\nu = 9170$  МГц).



Полоса поглощения  $F_H(H_a^-)$ -центров незначительно отличается от F-полосы поглощения [13], поэтому по спектрам поглощения трудно различить эти полосы.

Значительное число каналов для захвата междоузельных атомов водорода  $H_i^0$  и двухступенчатость процесса, по-видимому, объясняют низкую эффективность образования  $H_a^-H_a^-$ -центров при термическом разрушении M-центров. Увеличение поглощения парных  $H_a^-H_a^-$ -центров при воздействии ионизирующего облучения при комнатной температуре также, по-видимому, происходит за счет двухступенчатого процесса по реакциям (2) и (3). Следовательно, процесс образования радиационно-наведенных  $H_a^-H_a^-$ -центров должен иметь температурную зависимость, похожую на зависимость образования M-центров. Рентгеновское облучение при температуре 80 К не приводит к увеличению полос поглощения парных  $H_a^-H_a^-$ -центров в отличие от облучения при комнатной температуре.

#### Литература

- [1] De Souza M., Lüty F. // *Phys. Rev.* 1973. V. B 8. N 12. P. 5866—5874.
- [2] Robert R., de Souza M. // *Phys. Rev.* 1974. V. B 9. N 12. P. 5257—5263.
- [3] Еграпов А. В., Непомнящих А. И., Отрошок В. В., Раджабов Е. А., Черняго Б. П. // *Опт. и спектр.* 1988. Т. 65. В. 2. С. 335.
- [4] Hoetzsch Chz., Spaeth I. M. // *Sol. St. Commun.* 1979. V. 29. N 8. P. 577—581.
- [5] Spaeth I. M. // *Defects in Insulating Crystals.* Riga, 1981. P. 232—254.
- [6] Непомнящих А. И., Мысовский С. Н., Ивапов В. Э., Татаринцов А. Г., Шлюгер А. Л. // Тезисы докл. VI Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1986. С. 325—326.
- [7] Hayes W., Hody I. W. // *Proc. Roy. Soc.* 1966. V. A 294. N 1438. P. 359—375.
- [8] Gomes L., Morato S. P. // *Sol. St. Commun.* 1982. V. 41. N 9. P. 653—655.
- [9] Бикбаева З. Г., Григорук Л. В. // *ФТТ.* 1984. Т. 26. В. 9. С. 2767—2771.
- [10] Rusch W., Seidel H. // *Sol. St. Commun.* 1971. V. 9. N 3. P. 231—234.
- [11] Rusch W., Seidel H. // *Phys. St. Sol.* 1974. V. B 63. N 1. P. 183—195.
- [12] Hausmann A. // *Z. Physik.* 1966. B. 192. N 3. S. 313—328.
- [13] Kondo Y., Lüty F. // *Sol. St. Commun.* 1981. V. 40. N 4. P. 325—329.

Поступило в Редакцию 18 апреля 1988 г.  
В окончательной редакции 19 января 1989 г.