

УДК 535.34 : 548.0

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИЙ-КИСЛОРОДНЫЕ ЦЕНТРЫ
В КРИСТАЛЛАХ LiF*Мысовский С. Н., Мироненко С. Н.,
Непомнящих А. И., Шлюгер А. Л.*

Измерены и теоретически рассчитаны спектры оптического поглощения и возбуждения люминесценции кристаллов LiF-MgO. Показано, что оптические свойства кристаллов LiF-MgO в области спектра 4.5—12 эВ обусловлены Mg_c-O_a -центрами, где ионы Mg и O расположены в ближайших узлах кристаллической решетки.

Кислородсодержащие центры в кристаллах фтористого лития играют важную роль в процессах радиационного запасаения и последующего термовысвечивания энергии и в сильной степени влияют на оптические свойства кристаллов в области вакуумного ультрафиолета.

В данной работе на основе результатов экспериментального исследования и теоретических расчетов рассматривается природа полос оптического поглощения в кристаллах LiF-MgO.

Кристаллы выращивались методом Киропулоса в платиновых тиглях в инертной атмосфере из фторида лития ОСЧ производства ИХ АН ТаджССР. Концентрация кислородсодержащих примесей в сырье ниже 10^{-2} %. Примесь вводилась в виде соли MgO марки ОСЧ.

Оптические измерения проводились на автоматизированной установке на базе монохроматоров ВМР-2, ДМР-2 и ЭВМ СМ-1. Регистрация проводилась в режиме счета фотонов с использованием ФЭУ-106.

В спектре оптического поглощения кристаллов LiF-MgO присутствуют полосы с максимумами 5.5, 6.4, 7.2 и 10.3 эВ (рис. 1). Приведенная на рис. 1 величина 0.1 % отвечает содержанию MgO в шихте. Во всем спектре поглощения, начиная с энергии 4.5 эВ, возбуждается люминесценция с максимумом 2.9 эВ. Кроме полос, наблюдаемых в спектре поглощения, в спектре возбуждения люминесценции выделяется полоса 8.2 эВ. При энергиях возбуждения выше 8 эВ появляется также свечение с максимумом 4.2 эВ.

Можно предположить, что в ходе выращивания кристаллов LiF-MgO в них могут создаваться три типа примесных центров [1]: примесно-вакансионные диполи $Mg^{2+}-V_c$, $O^{2-}-V_a$ и Mg_cO_a -центры.

Свойства диполей $Mg^{2+}-V_c$ подробно изучены в кристаллах LiF-MgF₂. С ними, в частности, связана высокая ионная проводимость этих кристаллов [1]. Под действием облучения, способного создавать электрон-дырочные пары, происходит преобразование диполей $Mg^{2+}-V_c$ в центры $Mg^+V_cV_a$ [1]. Последние имеют полосу поглощения с максимумом вблизи 4 эВ.

Характеристики $O^{2-}-V_a$ -центров исследовались в кристаллах LiF-Li₂O. Установлено, что под действием ВУФ облучения с энергией 9.5 эВ они преобразуются в одиночные F- и O⁻-центры, идентифицированные по появлению характерной F-полосы поглощения [1, 2].

Спектр поглощения кристаллов LiF-MgO не меняется при термообработке (закалка от 800, отжиг при $T=800$ К). Ионная проводимость в этих кристаллах существенно ниже, чем в LiF-MgF₂ [3]. Под действием ионизирующих излучений

не наводится полоса поглощения вблизи 4 эВ. ВУФ облучение с энергиями 9—11 эВ не приводит к появлению F -центров. Исходя из этого, можно предположить, что в кристаллах LiF-MgO диполи $Mg^{2+}-V_c$ и $O^{2-}-V_a$ в существенных концентрациях не образуются, а магний и кислород встраиваются в решетку в виде сильно связанных комплексов типа $Mg_c O_a$. При этом, так как равновесная длина связи в свободной молекуле MgO составляет 3.305 а. е. [4], а межионное расстояние в кристалле LiF имеет величину 3.9 а. е., возможно образование комплекса Mg—O в ближайших катионном и анионном узлах. Следует отметить, что окончательный вывод о структуре центра можно сделать лишь после выяснения характера распределения электронной плотности в системе и того обстоятельства, нуждается ли он в компенсации заряда вакансиями.

Таким образом, мы предполагаем, что приведенный на рис. 1 спектр поглощения кристалла LiF-MgO может быть обусловлен наличием в нем центров типа

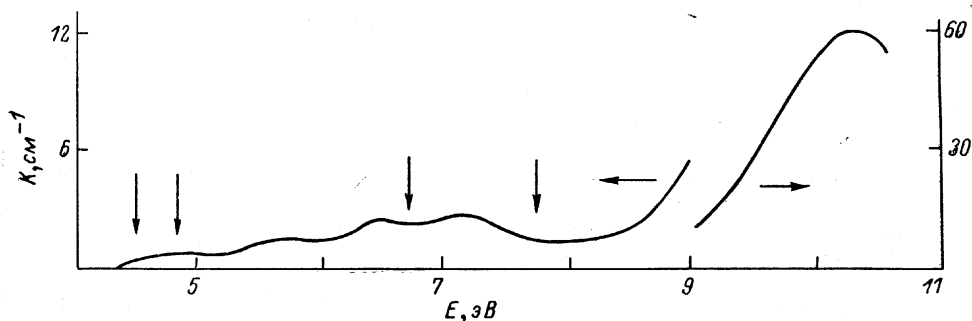


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла LiF-0.1 % MgO.

Стрелками указаны теоретически рассчитанные положения максимумов полос поглощения Mg_c-O_a -центра.

Mg_c-O_a . Для проверки этого предположения и выяснения конкретной структуры центра поглощения проведено теоретическое моделирование диполя Mg_c-O_a в кристалле LiF. Для этого рассмотрен фрагмент кристаллической решетки кристалла, включавший атомы Mg и O и 34 иона их ближайшего окружения. Расчеты электронной структуры и полной энергии системы выполнены методом МО ЛКАО Хартри—Фока—Рутаана в приближении частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием атомных орбиталей (АО) [5]. В диагональных матричных элементах Фокиана задачи полностью учтено кулоновское взаимодействие электронов системы со всей остальной решеткой кристалла [5]. Учет эффектов межэлектронной корреляции в расчете оптического поглощения системы проводился в рамках метода ограниченного конфигурационного взаимодействия [6] с учетом всех существенных однократно возбужденных электронных конфигураций [7]. Базис атомных орбиталей включал валентные s и p АО анионов и s АО катионов.

Показано, что минимуму полной энергии кристалла LiF с ионами Mg_c и O_a действительно соответствуют их расположение в ближайших катионном и анионном узлах и симметричное смещение друг к другу Mg_c и O_a на $0.05 a$ (a — межионное расстояние в кристалле) (рис. 2). Таким образом, длина связи Mg—O в кристалле LiF составляет 3.5 а. е. Катионы ближайшего окружения кислорода смещены к нему на $0.13 a$, а анионы ближайшего окружения Mg также смещаются к нему на $0.1 a$. Распределение электронной плотности в системе характеризуется эффективными зарядами на ионах Mg_c и O_a 1.5 e и $-1.45 e$ соответственно (e — заряд электрона), т. е. дефект является практически нейтральным относительно решетки и не нуждается в компенсации заряда.

В спектре одноэлектронных состояний системы можно выделить состояния, локализованные в запрещенной щели.

А. Занятое двукратно вырожденное, обусловленное в основном АО кислорода.

В. Занятое невырожденное, отвечающее образованию связи Mg—O.

С. Незанятое состояние, обусловленное $3s$ АО магния. Кроме того, возмущенные ионом Mg_c ионы F^- индуцируют квазилокальные состояния в валентной зоне, а возмущенные ионом O_a катионы — квазилокальные состояния в зоне проводимости.

В рассчитанном спектре поглощения системы выделяются три основные группы переходов. Первая из них отвечает переходам с занятых локальных состояний А и В на свободное состояние С (переход с переносом заряда) с энергиями 4.5 и 4.8 эВ соответственно. Вторая — переходам с состояний, индуци-

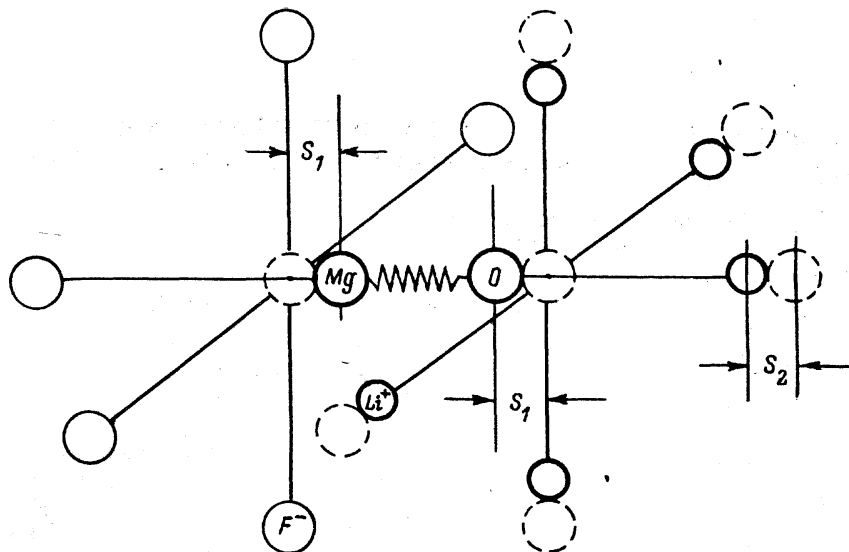


Рис. 2. Релаксация кристаллической решетки вблизи $Mg_c^* - O_a$ -центра в кристалле LiF ,

$$S_1 = 0.05 a, S_2 = 1.13 a.$$

рованных в валентной зоне на состояние С с энергиями 6.8 и 7.8 эВ соответственно. Третья — переходам из состояний А и В на квазилокальные состояния в зоне проводимости в интервале 11—12 эВ.

Как видно из рис. 1, рассчитанные энергии переходов находятся в разумном согласии с экспериментальным спектром поглощения кристалла $LiF-MgO$.

В заключение отметим, что оптическое поглощение из состояний, индуцированных в валентной зоне, должно приводить к образованию V_k -центров, что экспериментально наблюдалось для двухзарядных ртутеподобных примесных ионов в ШГК [8]. Образование V_k -центров в рассматриваемом случае может проявиться экспериментально в кинетике люминесценции, спектрах ЭПР и фототермическом преобразовании центров.

Литература

- [1] Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Егранов А. В. Центры окраски и люминесценции кристаллов LiF . Новосибирск, 1984. 110 с.
- [2] Radzhabov E. — Phys. Stat. Sol. (b), 1985, v. 130, N 1, p. K55.
- [3] Лобанов Б. Д., Максимова М. Т., Цирульник П. А. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 1, с. 172.
- [4] Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова. Л., 1979. 445 с.
- [5] Shluger A. — Theor. Chim. Acta (Berlin), 1985, v. 66, N 6, p. 355.
- [6] Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М., 1972. 380 с.
- [7] Михалко В. В., Жидомиров Г. М., Лебедев О. Л. — ЖФХ, 1984, т. 58, в. 10, с. 1857.
- [8] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Житников Р. А. — ФТТ, 1977, т. 19, № 12, с. 3575.

Поступило в Редакцию 4 декабря 1986 г.