

УДК 535.34 : 548.0

МАГНИЕВЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ  
В КРИСТАЛЛАХ LiF-Mg

А. И. Непомнящих и Е. А. Раджабов

Измерены спектры оптического поглощения кристаллов LiF-Mg (0.06 вес.%) после фототермического разрушения полосы 310 нм при различных температурах. Полученные результаты противоречат интерпретации полос 310 и 225 нм, как полос поглощения  $Z$ -центров. Предполагается, что эти полосы соответствуют поглощению  $Mg^{+}$ - и  $Mg^0$ -центров.

В кристаллах LiF-Mg после рентгеновского облучения при комнатной температуре появляется ряд полос поглощения в ультрафиолетовой области с максимумами при 225, 250, 270, 310 и 380 нм. Полоса 250 нм соответствует поглощению  $F$ -центров, а остальные обусловлены введением магния [1]. Максимумы полос 225 и 250 нм смещаются в коротковолновую сторону с понижением температуры регистрации спектров и при 120 К лежат в области 221 и 243 нм соответственно.

Морт [2] показал, что положение максимумов  $Z_3$ -полос поглощения в KCl, NaCl, KBr и полосы 225 нм в LiF удовлетворяют эмпирическому соотношению типа Мольво—Айви для  $F$ -центров. Это позволило ему идентифицировать полосу 225 нм как поглощение  $Z_3$ -центров. Однако более точная зависимость анион-катионного расстояния от максимумов полос поглощения  $Z_3$ -центров в KCl, KBr, NaCl задается линией с другим наклоном, чем для  $F$ -центров. В этом случае максимум  $Z_3$ -полосы в LiF должен находиться в районе 170 нм.

Полоса 310 нм идентифицирована как  $Z_2$ -полоса авторами работы [3] на основании наблюдаемого термического преобразования 310 нм центров в 225 нм ( $Z_3$ ) центры при температурах выше 373 К. Это преобразование приписано превращению  $Z_2$ - в  $Z_3$ -центры. Такое заключение является не совсем корректным, так как  $Z_2$ — $Z_3$ -преобразование является чисто электронным процессом [4], а при столь высоких температурах не исключена возможность ионных процессов.

В настоящей работе исследовано термо-оптическое преобразование центров окраски, ответственных за полосы поглощения 310 и 221 нм, и предложены модели этих центров.

В работе использовались монокристаллы LiF-Mg, выращенные методом Стокбаргера в инертной атмосфере. Концентрация магния в кристалле 0.1 моль.%. Спектры поглощения снимались при температуре 120 К на спектрофотометре «Spectord UV/Vis». Облучение кристаллов проводилось на аппарате УРС-1.0, дозой  $10^4$  р. Для фотообесцвечивания использовалась ртутная лампа ДРШ-1000 с монохроматором МДР-2.

После рентгеновского облучения образцов при температуре 120 К наблюдается широкая неэлементарная полоса поглощения (рис. 1, кривая 1). При нагреве до комнатной температуры выделяются полосы поглощения с максимумами при 310 и 380 нм (рис. 1, кривая 2). Последующий

нагрев до 390 К приводит к разрушению полосы поглощения 380 нм и росту полосы 310 нм. В результате такого режима облучения и термообработки в кристалле создается практически изолированная полоса поглощения 310 нм. Рентгенизация при комнатной температуре создает дополнительно *F*-полосу (рис. 1, кривая 4).

Изотермический отжиг центров, ответственных за полосу 310 нм, при 438 К приводит к появлению полосы 221 нм (рис. 2). Оптическое обес-

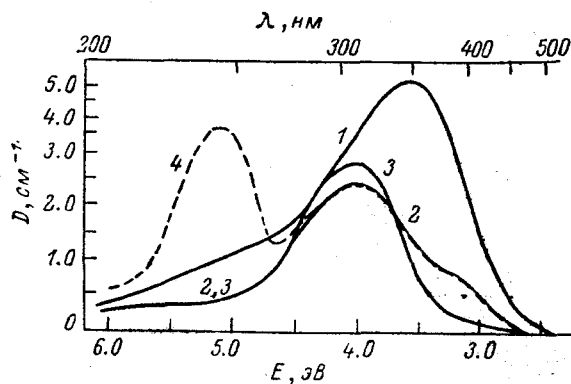


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов LiF-Mg после рентгеновского облучения при 120 К (1) и последующего нагрева до 290 К (2) и 390 К (3); 4 — кристалл рентгенизирован при 290 К.

цвечивание полосы 310 нм при комнатной температуре также приводит к появлению полосы 221 нм, кроме того, появляется полоса 248 нм (рис. 3), которая разрушается при нагреве до 390 К. Наблюдаемые преобразования полосы 310 в 221 нм как будто бы подтверждают правильность выводов

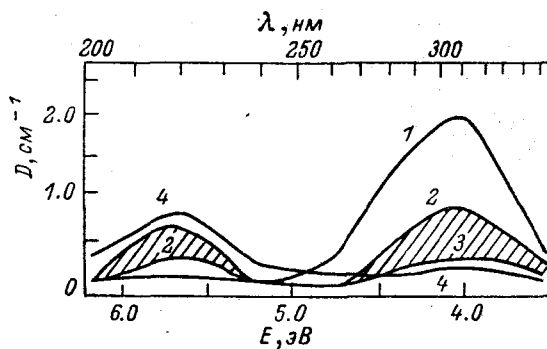


Рис. 2. Изотермический отжиг полосы 310 нм при температуре 438 К.  
t, мин: 2 — 5, 3 — 20, 4 — 50.

авторов работы [2, 3] о связи полосы 310 нм с  $Z_2^-$ , а полосы 221 нм с  $Z_3^-$  центрами.

Однако при фотообесцвечивании полосы 310 нм при 257 К полоса поглощения при 221 нм не наводится (рис. 4), а наблюдается образование полосы поглощения с максимумом при 248 нм, которая разрушается с преобразованием в полосу 310 нм после нагревания кристалла до 390 К. Оптическое разрушение при 120 К центров, ответственных за полосу 310 нм, приводит к появлению полос 243 и 360 нм, а при 170 К — полосы 243 нм. Полоса 221 нм не наводится (рис. 4). Полосы 360 и 243 нм разрушаются при нагреве кристалла до 160 и 290 К и при этих температурах наблюдаются наведенные пики ТСЛ.

Приведенные результаты по оптическому обесцвечиванию полосы 310 нм при низких температурах, когда заморожены диффузионные процессы, заставляют усомниться в правильности выводов авторов ра-

боты [3] о связи полосы поглощения 310 нм с  $Z_2$ -центрами. Одним из основных свойств  $Z_2$ -центров является их преобразование в  $Z_3$ -центры в процессе оптического обесцвечивания при низких температурах. Мы проводили обесцвечивание полосы 310 нм и в присутствии интенсивной  $F$ -полосы при температуре 120 К. Результаты показывают, что при этом создаются полосы 243 и 360 нм, которые после нагрева до 290 К вновь

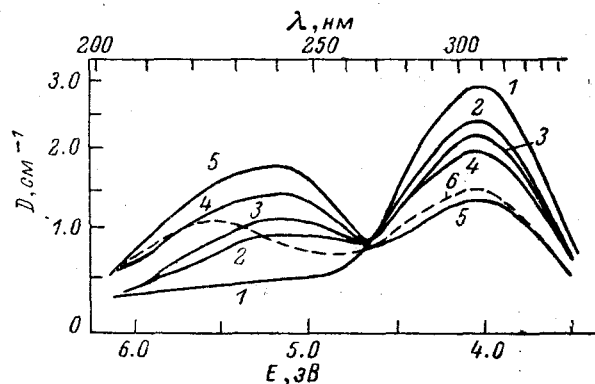


Рис. 3. Фотообесцвечивание полосы 310 нм при температуре 290 К.

λ, мин: 2 — 15, 3 — 30, 4 — 75, 5 — 285, 6 — последующее 250 нм фотообесцвечивание в течение 85 мин.

преобразуются в полосу поглощения 310 нм, а полоса 221 нм не наводится.

Двухвалентные металлические примеси в щелочно-галогидных кристаллах условно можно разделить на две группы [4, 8]. К первой относятся металлы, имеющие второй ионизационный потенциал менее 13 эВ, которые образуют  $Z$ -центры. Металлы, относящиеся ко второй группе, имеют потенциал более 13 эВ и обладают способностью восстанавливаться. Магний имеет второй ионизационный потенциал 15.03 эВ [5] и относится ко второй группе. Более того в работах [6, 7] показано восстановление двухвалентного

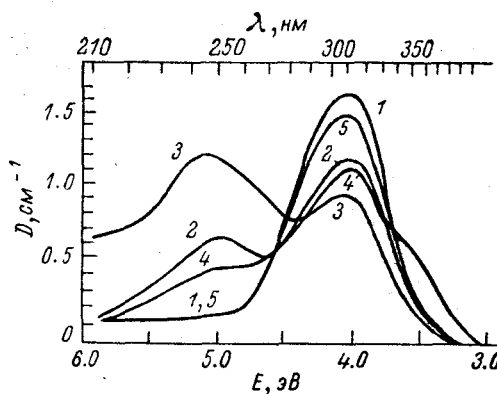


Рис. 4. Фотообесцвечивание полосы 310 нм при разных температурах.

$T$ , К: 2 — 257, 3 — 170, 4 — 120, 5 — последующий нагрев до 377 К (2) и 293 К (3, 4).

магния до  $Mg^+$  и  $Mg^0$  в кристаллах KCl и NaCl после рентгеновского облучения и  $F$ -обесцвечивания.

На основании приведенных данных можно предположить, что во фтористом литии также протекают процессы восстановления магния, и полосу 310 нм можно связать с  $Mg^+$ -центрами, а 221 нм с  $Mg^0$ -центрами.

В работах [9, 10] показано, что восстановление  $Mn^{++}$  до  $Mn^0$  в NaCl при комнатной температуре сопровождается переходом  $Mn^0$  в анионную подрешетку. Переход  $Mn^0$  в анионную подрешетку сопровождается коротковолновым сдвигом полосы поглощения, соответствующей основному  $4s^2-4s^1p^1$ -переходу, по отношению к переходам в свободном атоме. Наиболее вероятной моделью такого центра, по расчетным данным [11], является  $Mn^0$  в линейной тривакансии.

По аналогии с NaCl можно предложить модель центра, ответственного за полосу поглощения 221 нм в LiF-Mg в виде  $Mg^0$  в анионной подрешетке в линейной тривакансии ( $V_c^-Mg_a^0V_c^-$ ), где  $Mg_a^0$  — атом в анионной подре-

шотке. Основной  $3s^2-3s^1p^1$ -переход в свободном атоме магния соответствует длине волны 285.2 нм. Максимум полосы поглощения  $Mg^0$ -центра в LiF сдвинут по отношению к основному переходу в свободном атоме на 30%, а в NaCl-Mn [9, 10] величина сдвига 27%. Этот сдвиг подтверждает наше предположение о том, что  $Mg^0$  находится в анионной подрешетке.

$Mg^0$ -центры создаются в результате термического и оптического разрушения  $Mg^+$  (310 нм) центров при температуре комнатной и выше (рис. 2, 3). Это преобразование можно представить следующим образом: электрон освобождается с  $Mg^+$ -центра, захватывается другим  $Mg^+$ -центром,  $Mg^+$  восстанавливается до  $Mg^0$  и переходит в анионную подрешетку. Т. е. при разрушении двух  $Mg^+$ -центров создается один  $Mg^0$ -центр. Подсчет изменения площадей под кривыми (рис. 2, заштрихованные площади) дает отношение 2 : 1. Для нахождения более точного отношения необхо-

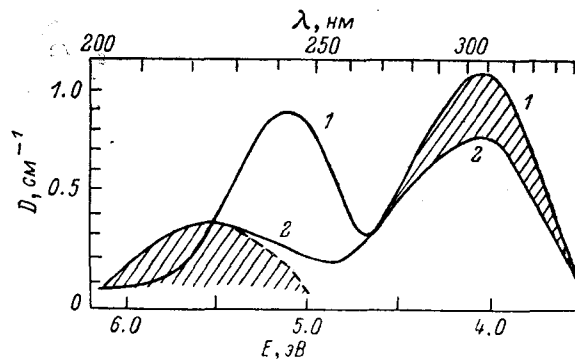


Рис. 5. Спектры оптического поглощения кристаллов LiF-Mg после рентгеновского облучения при комнатной температуре (1) и последующего 250 нм обесцвечивания (2).

димо определение силы осцилляторов переходов в  $Mg^+$ - и  $Mg^0$ -центрах.  $Mg^0$ -центры создаются и при оптическом разрушении  $F$ -центров при комнатной температуре (рис. 5). При этом уменьшение числа  $Mg^+$ -центров должно быть равно увеличению количества  $Mg^0$ -центров. Как видно из рис. 5, изменение площадей  $Mg^+$ - и  $Mg^0$ -полос поглощения при оптическом обесцвечивании  $F$ -полосы одинаково (заштрихованные площади). Основные  $3s^1-3p^1$ -переходы в ионе  $Mg^+$  находятся при 280 нм, а полоса поглощения  $Mg^+$ -центра сдвинута в длинноволновую сторону, что соответствует переходам в ионе  $Mg^+$  в катионной подрешетке [12].

На основании этих результатов можно предположить модель  $Mg^+$ -центра в виде  $Mg_c^+V_a^-V_c^+$ , где  $Mg_c^+$  — ион магния катионной подрешетки.

Авторы благодарны И. А. Парфиановичу и Э. Э. Пензиной за полезное обсуждение результатов работы.

#### Литература

- [1] M. R. Mayhugh, R. W. Christy, N. M. Johnson. *J. Appl. Phys.*, **41**, 2968, 1970.
- [2] J. Mort. *Phys. Lett.*, **21**, 124, 1966.
- [3] R. Nink, H.-J. Kos. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **35**, 1, 1976.
- [4] И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Вост. Сиб. кн. изд., Иркутск, 1977.
- [5] Таблицы физических величин (под ред. И. К. Кикоина). Атомиздат, М., 1976.
- [6] A. Watterich, R. Voszka. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, **33**, 323, 1973.
- [7] R. Voszka, A. Watterich. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **55**, 787, 1973.
- [8] V. K. Jain. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **44**, 15, 1971.
- [9] M. Ikeya. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **51**, 407, 1972.
- [10] M. Ikeya. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **54**, 691, 1972.
- [11] G. D. Dienes, R. D. Hatcher, O. W. Lasareth, B. D. H. Royle, R. Smoluchowski. *Phys. Rev.*, **B**, **7**, 5332, 1973.
- [12] Н. Е. Луцкий, Ч. Б. Луцкий. *Опт. и спектр.*, **3**, 839, 1960.

Поступило в Редакцию 1 декабря 1978 г.  
В окончательной редакции 15 января 1979 г.