

H_A-ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ LiF

Е. А. Раджабов и А. И. Непомнящих

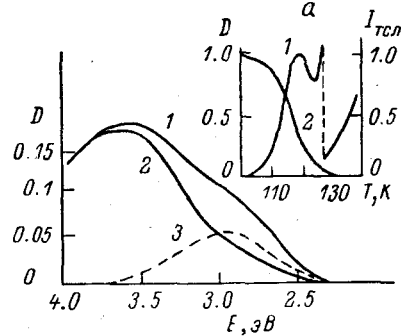
После рентгеновского облучения кристаллов фтористого лития при температуре жидкого азота авторы [1] зарегистрировали сигнал ЭПР дефектов с осью симметрии [110], который был приписан H-центрам. Термическое разрушение этих центров начиналось около 100 К [2]. Впоследствии на основе измерений ДЭЯР показано, что в ближайшем катионном узле от молекулы F₂⁻ в направлении [100] находится ион Na⁺ [3], а собственные H-центры имеют ось симметрии [111] и устойчивы до 60 К [4]. Основываясь на данных [1, 2], в работах [5, 6] сделан вывод о том, что пик термостимулированной люминесценции (ТСЛ) 107 ÷ 115 К в LiF обусловлен разрушением H-центров. С учетом данных ДЭЯР [3] правильнее связать его с разрушением H_A(Na)-центров.

В настоящем сообщении на основе исследований оптического поглощения и термостимулированной люминесценции кристаллов LiF-Na определена полоса поглощения H_A(Na)-центров и пик ТСЛ, появляющийся при термическом разрушении этих центров.

Спектр оптического поглощения кристаллов LiF-Na после рентгенов-

Спектры поглощения кристаллов LiF (0.02 вес.% Na) после рентгеновского облучения при 80 К (1) и нагрева до 130 К (2); (3) — разность кривых 1 и 2.

а — кривые ТСЛ (1) и термообесцвечивания в полосе 2.95 эВ (2).



ского облучения при 80 К приведен на рисунке. При нагревании кристалла в интервале температур 100 ÷ 130 К разрушается полоса поглощения с максимумом 2.95 эВ и полушириной 0.7 эВ. Эти центры окраски наблюдаются также в кристаллах LiF-Mg, Na и не образуются в LiF-«чистых» и в LiF-Mg, что доказывает их связь с примесью натрия в LiF. При дальнейшем нагревании в интервале 130 ÷ 160 К отжигаются V_k- (полоса 3.57 эВ) и частично F- (полоса 5.1 эВ) центры. Следует отметить, что отжиг центров с полосой 2.95 эВ не сопровождается измеримым отжигом V_k или F-центров.

Рентгеновское облучение щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) с одновалентными катионными примесями при температуре жидкого азота может приводить к образованию I_A⁻, H_A⁻, V_{kA}-центров окраски, кроме того, возможен захват электрона примесью и образование Me⁰ в катионном узле. Рассмотрим возможные модели центров с полосой 2.95 эВ в LiF-Na с учетом полученных нами результатов:

а) I_A-центры имеют полосу поглощения около экситонных полос [7] и для фтористого лития должны наблюдаться в области вакуумного ультрафиолета (около 10 эВ);

б) V_{kA}-термически более устойчивы, чем V_k-центры, тогда как центры с полосой 2.95 эВ отжигаются при меньших температурах, чем V_k-центры в LiF;

в) Na⁰-центры в кристаллах KBr термически разрушаются около 115 К [8]. Радиус атома натрия 1.89 Å, а ионов K⁺ и Li⁺ — 1.33 и 0.68 Å [9]. Поскольку атом натрия в 2.8 раза больше иона Li⁺, маловероятно образование Na⁰-центров в кристаллах фтористого лития. Кроме того, термическое разрушение электронных Na⁰-центров должно приводить к эффективному разрушению V_k-центров, чего не наблюдалось.

Таким образом, можно считать, что H_A (Na)-центры в кристаллах фтористого лития имеют полосу поглощения с максимумом 2.95 эВ. Эта модель находится в соответствии со всеми экспериментальными результатами. Центры с полосой 2.95 эВ и H_A (Na) в LiF имеют одинаковую термическую устойчивость, оба связаны с примесью натрия.

Разрушение H_A -центров в кристаллах LiF-Na сопровождается пиком ТСЛ 115 К (см. рисунок, а). В кристаллах KCl и KBr при термической делокализации H -центров наблюдались экситонные полосы свечения [10]. Как считают авторы [10], прямая рекомбинация $F+H$ с образованием экситона маловероятна. Свечение возникает при захвате H -центров анионными вакансиями, затем происходит туннельная рекомбинация электронов F^- или $F^{\cdot-}$ -центров с образовавшимися V_k -центрами.

В пике ТСЛ 115 К кристаллов LiF-Na наблюдается полоса свечения с максимумом 4.3 эВ. Туннельная люминесценция при 80 К, которая возникает при туннелировании электронов с F^- и других электронных центров на V_k -центры, содержит такую же полосу свечения. Следовательно, можно предположить, что при термическом разрушении H_A -центров H -центры захватываются анионными вакансиями и преобразуются в V_k -центры, свечение возникает в результате туннельной рекомбинации.

Литература

- [1] W. Kanzig, T. O. Woodruff. Phys. Chem. Sol., 9, 70, 1958.
- [2] W. Kanzig. J. Phys. Chem. Sol., 17, 88, 1960.
- [3] M. L. Dakss, R. L. Mieher. Phys. Rev., 187, 1053, 1969.
- [4] I. H. Chu, R. L. Mieher. Phys. Rev., 188, 1311, 1969.
- [5] P. D. Townsend, C. D. Clark, P. W. Levy. Phys. Rev., 155, 908, 1967.
- [6] M. Böhm, A. Sharma. Z. Phys., 225, 44, 1969.
- [7] N. Itoh. Cryst. Lattice Defects, 3, 115, 1972.
- [8] Ч. Б. Луцкий, Р. И. Гиндина, Х. В. Йыги, Л. А. Плом, Л. А. Пунг, Э. С. Тийслер, А. А. Эланго, Н. А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР, 43, 7, 1975.
- [9] Таблицы физических величин. ред. И. К. Кикоин, «Атомиздат», М., 1975.
- [10] D. E. Aboltn, V. J. Grabovskis, A. R. Kango, Ch. Lushchik, A. A. O'Connell-Bronin, I. K. Vitol, V. E. Zigar. Phys. Stat. Sol. (a), 47, 667, 1978.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1979 г.

УДК 535.371 : 532.77

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

А. В. Бутенин и Б. Я. Коган

Известно, что молекулярный кислород является эффективным тушителем флуоресценции некоторых органических соединений [1]. Зависимость квантового выхода флуоресценции φ от концентрации кислорода $[O_2]$ обычно подчиняется уравнению Штерна—Фольмера

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1 = k\tau_0 [O_2], \quad (1)$$

где φ_0 и τ_0 — квантовый выход и время затухания флуоресценции в отсутствие тушителя, k — константа тушения. Вопрос о механизме тушения остается открытым. Большинство экспериментальных данных относится