

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.4 : 535.

© 1990

## МЕЖДОУЗЕЛЬНЫЕ ИОНЫ ВОДОРОДА В NaCl И NaBr

Раджабов Е.

Междоузельные ионы водорода  $H_i^-$  (называемые также  $U_1$ -центрами) в щелочно-галогидных кристаллах образуются путем фотодиссоциации  $H_a^-$ -центров при низких температурах. Центры обладают поглощением в инфракрасной области спектра, частота которого примерно в 1.8 раза выше частоты локальных колебаний породивших их  $H_a^-$ -центров [1]. В результате фотодиссоциации  $H_a^-$  образуются междоузельные ионы водорода и анионные вакансии на разных расстояниях друг от друга. При нагревании происходят их сближение и обратная рекомбинация с восстановлением  $H_a^-$ -центров [1]. Термический отжиг междоузельных ионов водорода и анионных вакансий происходит в несколько этапов. Температура отжига определяется расстоянием между дефектами. Процессы низкотемпературной фотодиссоциации  $H_a^-$ -центров и ультрафиолетовые полосы поглощения, обусловленные междоузельными ионами водорода и анионными вакансиями в NaCl и NaBr, изучены в [2, 3]. В настоящей работе изучены инфракрасные спектры поглощения и термический отжиг междоузельных ионов водорода в кристаллах NaCl и NaBr.

Кристаллы NaCl, NaF выращены методом Стокбаргера в графитовом тигле в атмосфере осушенного гелия, кристаллы NaCl—ОН, NaBr—ОН выращены методом Киропулоса на воздухе. Водород в NaCl, NaF вводился окрашиванием кристаллов в парах натрия в атмосфере водорода [4]. Другой способ создания  $H_a^-$ -центров в кристаллах путем реакции ионов гидроксидов с центрами в процессе окрашивания в парах натрия применен в кристаллах NaCl—ОН, NaBr—ОН [2]. В этих кристаллах после окрашивания присутствуют центры  $H_a^-$  и  $O^{--}$ -вакансия в равных концентрациях. Различий в спектрах поглощения междоузельных ионов водорода и их термическом отжиге в кристаллах NaCl—H и аддитивно-окрашенных NaCl—ОН не обнаружено. Фотодиссоциация  $H_a^-$ -центров проводилась освещением кристаллов нефилтрованным светом ламп ДДС30, ВМФ25 и светом искры между алюминиевыми электродами. Спектры поглощения измерены на спектрофотометрах Specord UV/Vis и IR-75. Образцы помещались в азотный криостат с окнами из KCl, имелось также окно из MgF<sub>2</sub>. Спектры поглощения в области вакуумного ультрафиолета измерены на установке с монохроматорами ВМР2 и МДР2 под управлением ЭВМ «Электроника 60». При изучении термического отжига образцы нагревались до определенной температуры, выдерживались 30 с и охлаждались.

NaCl. Междоузельные ионы водорода в этих кристаллах наиболее эффективно создаются фотообесцвечиванием  $H_a^-$ -центров светом искры. Ультрафиолетовая полоса поглощения  $H_i^-$  в NaCl расположена в районе 5—5.6 эВ [3]. Интенсивность искры в этой области относительно невелика и не происходит фотообесцвечивания  $H_i^-$ -центров. В инфракрасной области спектра в результате освещения при 80 К образуется полоса поглощения при 960 см<sup>-1</sup> (рис. 1). Такая же полоса наводится при освещении аддитивно-окрашенных кристаллов NaCl—ОН. При нагревании эта полоса окончательно разрушается выше 200 К и частично восстанавливается полоса поглощения  $H_a^-$ -центров с максимумом 563 см<sup>-1</sup> (рис. 2). С увеличением концентрации  $H_a^-$  (и соответственно  $H_i^-$  после

фотообесцвечивания) температура отжига междуузельных ионов водорода уменьшается (рис. 2).

NaBr. После освещения аддитивно-окрашенных кристаллов NaBr—ОН полосы  $H_a^-$ -центров (при 6.0 эВ и  $500\text{ см}^{-1}$ ) уменьшаются и появляются полосы при 5.0 эВ и несколько полос около  $900\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). При нагревании новые полосы окончательно исчезают около 250 К и частично восстанавливаются полосы  $H_a^-$ -центров.

NaF. Ультрафиолетовая полоса поглощения  $H_a^-$ -центров имеет максимум 8.1 эВ при 80 К [4]. Для их фотообесцвечивания подходят лампы ВМФ25 (линия 7.7 эВ) и КСР2 (линия 8.4 эВ). При комнатной температуре фотообесцвечивание  $H_a^-$  протекает достаточно эффективно с образованием  $F^-$ -центров и

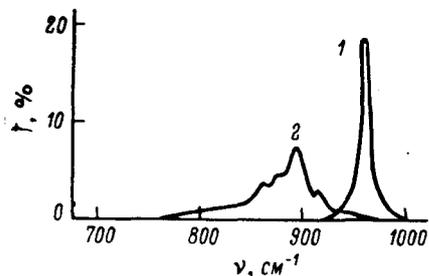


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов NaCl—H (1) и аддитивно-окрашенных кристаллов NaBr—ОН (2) после фотообесцвечивания  $H_a^-$ -центров при 80 К. Спектры измерены при 80 (1) и 70 К (2).

междуузельных молекул водорода  $H_2$ ; [4]. Попытки обесцветить  $H_a^-$  при 80 К и увидеть появление ожидаемой около  $1500\text{ см}^{-1}$  полосы поглощения  $H_i^-$ -центров не увенчались успехом.

Полученные результаты указывают на образование междуузельных ионов водорода с полосами поглощения при  $960\text{ см}^{-1}$  в NaCl и  $895\text{ см}^{-1}$  в NaBr. Между частотами инфракрасных полос поглощения  $H_i^-$ -центров и параметром решетки в щелочно-галогидных кристаллах выполняется соотношение типа Мольво—Айви [5]. Полосы поглощения  $H_i^-$  в NaCl и NaBr также попадают на эту зависимость. Кроме того, в этих кристаллах, так же как и в других щелочных галоидах, выполняется эмпирическое соотношение между частотами локальных колебаний узельных и междуузельных ионов водорода. В щелочно-галогидных

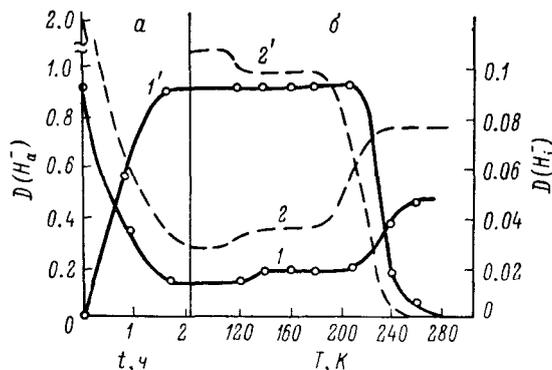


Рис. 2. Создание (а) и разрушение при нагревании (б) междуузельных ионов водорода (полоса  $960\text{ см}^{-1}$ ) в кристаллах NaCl—H (2') и аддитивно-окрашенных NaCl—ОН (1').

1, 2 — поведение центров  $H_a^-$  (полоса  $563\text{ см}^{-1}$ ) в этих кристаллах.

кристаллах отношение частот колебаний изменяется в пределах от 1.7 до 1.9. В кристаллах NaCl отношение равно 1.7, в NaBr — 1.8.

После фотообесцвечивания  $H_a^-$ -центров в щелочно-галогидных кристаллах образуются междуузельные ионы водорода и анионные вакансии на различных расстояниях друг от друга. При небольших расстояниях они возмущают друг друга, что проявляется в расщеплении локальных колебаний междуузельных ионов водорода [1] и в изменении полосы поглощения, обусловленной анионными вакансиями [6]. При нагревании отжигаются первоначально близкие пары и на последнем этапе выше 200 К отжигаются невозмущенные  $H_i^-$ -центры с одной полосой поглощения в инфракрасной области спектра [1]. В нашем случае отжиг  $H_i^-$ -центров происходит в 2 этапа при температурах 100—150 К и 200—250 К. На первом этапе в NaCl отжигается не более 10 % всех  $H_i^-$ -центров (рис. 2) и не обнаруживается расщепления локальных колебаний междуузельных ионов водорода. Возможно, оно проявится при более низких температурах. В кристаллах NaBr доля  $H_i^-$ , отжигающихся в интервале 120—160 К, составляет больше половины всех междуузельных ионов водорода и в спектре

поглощения кроме основной полосы при  $895 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются еще 3 полосы (рис. 1). Зависимость температуры отжига  $\text{H}_i^-$ -центров от их концентрации, естественно, объясняется увеличением длины диффузионного пути междуузельных ионов водорода к анионным вакансиям и соответственно увеличением температуры отжига при уменьшении их концентрации.

В процессе обесцвечивания  $\text{H}_a^-$ -центров в кристаллах NaCl образуется также некоторое количество  $F$ -центров и междуузельных атомов водорода. При нагревании около 100 К атомы водорода начинают двигаться, но не рекомбинируют с  $F$ -центрами (это видно из сохранения  $F$ -полосы поглощения во всем интервале температур от 80 до 300 К). По всей вероятности они объединяются в молекулы водорода  $\text{H}_2^0$ . Вследствие этого после полного отжига  $\text{H}_i^-$  и анионных вакансий центры  $\text{H}_a^-$  восстанавливаются не полностью. Для определения соотношения сил осцилляторов инфракрасных переходов центров  $\text{H}_a^-$  и  $\text{H}_i^-$  следует брать изменение их полос при нагревании. Получено соотношение  $f(\text{H}_a^-)/f(\text{H}_i^-) = 1.1$  в кристаллах NaCl—H и в аддитивно-окрашенных NaCl—OH.

#### Список литературы

- [1] Fritz B. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. P. 375—394.
- [2] Radzhabov E. // Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 149. P. 441—446.
- [3] Kerkhoff F., Martienssen W., Zander W. // Z. Physik. 1963. B. 173. S. 184—202.
- [4] Radzhabov E. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 144. P. K151—K155.
- [5] Gellermann W., Lüty F., Koch K. P., Litfin G. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 57. P. 411—418.
- [6] Timusk T., Martienssen W. // Z. Physik. 1963. B. 176. [S. 305—312.

Поступило в Редакцию 13 января 1989 г.

### ЭФФЕКТИВНОЕ СЕЧЕНИЕ СТУПЕНЧАТОЙ ИОНИЗАЦИИ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ $^2P_{3/2}$ -УРОВНЯ NeII ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ ЭЛЕКТРОНОВ С МЕТАСТАБИЛЬНЫМИ $3s$ -АТОМАМИ NeI

Митюрева А. А., Пенкин Н. П.

Важность исследования возбуждения атомных уровней при столкновении электронов с метастабильными атомами (ступенчатое возбуждение (СВ)) обсуждалась [1] в связи с эффективностью этого процесса в газоразрядной плазме и в лазерах на инертных газах [2, 3]. Интересно отметить при этом и такой процесс, как возбуждение ионных состояний, образующихся в результате столкновения электрона с метастабильным (МС) атомом (ступенчатая ионизация с возбуждением (СИВ)), реакция  $A^m + e \rightarrow A^{+*} + 2e'$ .

Как известно, ионизация атома с одновременным возбуждением иона — процесс довольно эффективный. Он был исследован, в частности, в [4, 5] для металлов II группы таблицы Менделеева для случая столкновения электрона с нормальным атомом (прямая ионизация с возбуждением (ПИВ)):  $A^0 + e \rightarrow A^{+*} + 2e'$ .

В настоящей работе мы исследовали СИВ в неоне при столкновении электронов с МС  $3s$ -атомами NeI.

Исследование процесса СИВ проводилось оптическим методом лучеиспускания в газовой ячейке с электронным пучком. МС атомы неона образовывались в отдельной трубке, в которой поджигался газовый разряд низкого давления, и поступали по стеклянному переходу в газовую ячейку в область взаимодействия с электронным пучком, где и осуществлялась СИВ. Условия эксперимента