

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 MgF₂. 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⁻¹ (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⁻¹ (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 см^{-1}) уменьшаются и появляются полосы при 5.0 эВ и несколько полос около 900 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

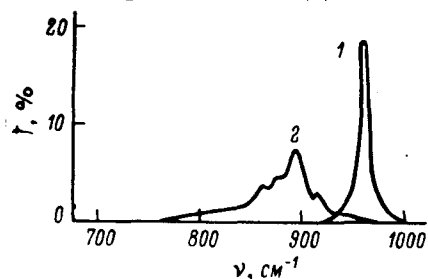


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов NaCl—H (1) и аддитивно-окрашенных кристаллов NaBr—ОН (2) после фотообесцвечивания H_a^- -центров при 80 К. Спектры измерены при 80 (1) и 70 К (2).

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

Полученные результаты указывают на образование междуузельных ионов водорода с полосами поглощения при 960 см^{-1} в NaCl и 895 см^{-1} в NaBr. Между частотами инфракрасных полос поглощения H_2^- -центров и параметром решетки в щелочно-галогидных кристаллах выполняется соотношение типа Мольво—Айви [5]. Полосы поглощения H_2^- 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

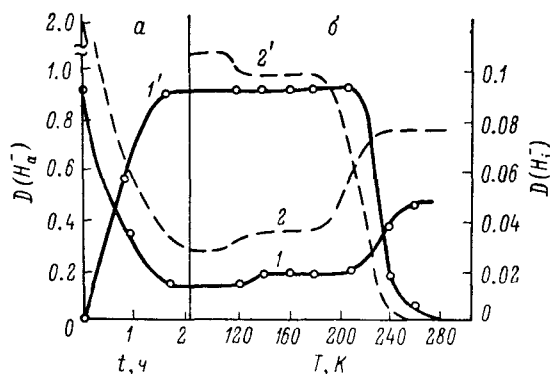


Рис. 2. Создание (а) и разрушение при нагревании (б) междуузельных ионов водорода (полоса 960 см^{-1}) в кристаллах NaCl—H (2') и аддитивно-окрашенных NaCl—ОН (1').

1, 2 — поведение центров H_a^- (полоса 563 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_2^- -центры с одной полосой поглощения в инфракрасной области спектра [1]. В нашем случае отжиг H_2^- -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_2^- -центров (рис. 2) и не обнаруживается расщепления локальных колебаний междуузельных ионов водорода. Возможно, оно проявится при более низких температурах. В кристаллах NaBr доля H_2^- , отжигающихся в интервале 120—160 К, составляет больше половины всех междуузельных ионов водорода и в спектре

поглощения кроме основной полосы при 895 см^{-1} наблюдаются еще 3 полосы (рис. 1). Зависимость температуры отжига 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 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 H_2^0 . Вследствие этого после полного отжига H_i^- и анионных вакансий центры H_a^- восстанавливаются не полностью. Для определения соотношения сил осцилляторов инфракрасных переходов центров H_a^- и 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 (СИБ)), 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 СИБ в неоне при столкновении электронов с МС $3s$ -атомами NeI.

Исследование процесса СИБ 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 СИБ. Условия эксперимента