

## ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ КС1 С ВОДОРОДНЫМИ ЦЕНТРАМИ

*З.Г.Ахмедзани, Н.Г.Политов, Б.М.Трахброн*

Облучение ультрафиолетовым светом при низких температурах кристаллов хлористого калия с  $U$ -центрами – водородными ионами замещения в анионной подрешетке, – вызывает фоторасщепление  $U$ -центров на анионные вакансии и  $U_1$ -центры – междуузельные ионы водорода  $H_i^-$  [1]:



Энергия кванта ультрафиолетового света, разрушающего  $U$ -центры и тем самым обеспечивающего образование  $U_1$ -центров, недостаточна для того, чтобы переместить выбитый из узла ион водорода на значительное

расстояние от анионной вакансии. Поэтому возникающие  $U_1$ -центры стабильны тогда, когда достаточно мала вероятность аннигиляции междуузельного водородного иона и анионной вакансии, другими словами при низких температурах. На основании этих результатов в [1–5] сделано общее заключение, что  $U_1$ -центры стабильны лишь при достаточно низкой температуре.

С целью выяснения возможности создания в щелочногалогидных кристаллах  $U_1$ -центров, стабильных при комнатной температуре, были применены способы генерации  $U_1$ -центров, отличные от использованных в [1–5]. Исследовались выращенные методом Киропулоса кристаллы KCl с примесью гидроксильных ионов  $\text{OH}^-$ , а также образцы, не содержащие  $\text{OH}^-$ .

По интенсивности инфракрасных спектров оценивалось количество  $\text{OH}^-$  в кристаллах KCl (при  $T = 300^\circ \text{K}$ ) по формуле [6]:

$$C [\text{мол.}\%] = K \kappa (\text{см}^{-1}) / \sigma^3 [\text{Å}^3], \quad (2)$$

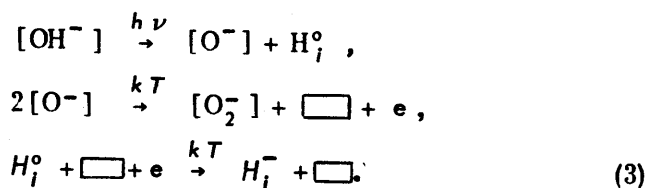
где  $K = 10 (\pm 10\%)$  для  $\text{OH}^-$ ,  $\sigma$  – постоянная решетки,  $\kappa$  – коэффициент поглощения в максимуме полосы. Максимальная концентрация  $\text{OH}^-$  оказалась равной 0,02 мол. %.

Образцы в виде монокристаллических пластинок размером  $2 + 10 \times 10 \times 25 \text{ мм}^3$  облучались  $\gamma$ -лучами на источнике  $\text{Co}^{60}$  или в радиационном индий-галлиевом контуре на ядерном реакторе [7]. Дозы облучения изменялись в интервале  $4 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^7 \text{ р}$ .

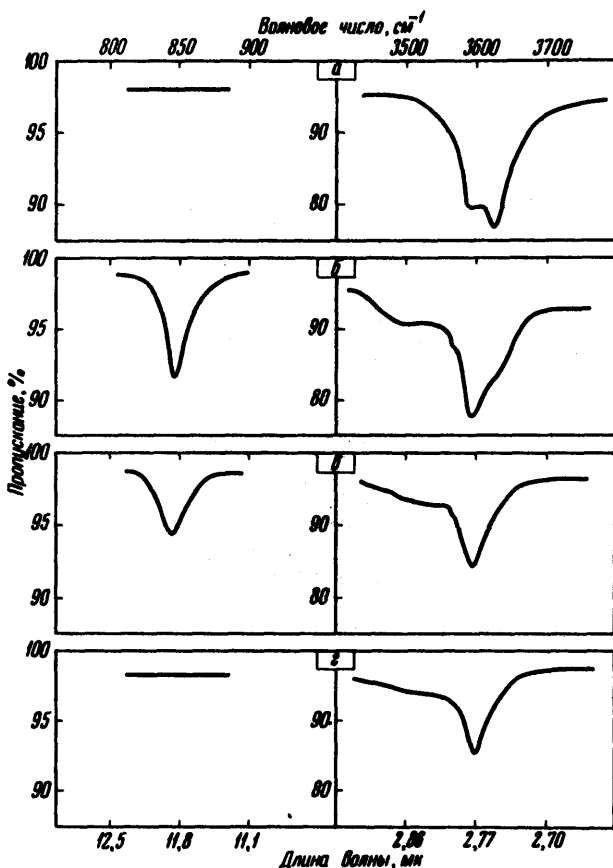
На рисунке приведены спектры инфракрасного поглощения кристалла KCl с примесью  $\text{OH}^-$ , до и после облучения на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$ . Из рисунка видно, что после облучения наблюдается полоса поглощения с максимумом в области  $850 \text{ см}^{-1}$  (в беспримесных образцах указанная полоса поглощения не возникает).

С увеличением дозы облучения эта полоса вначале растет, а затем, начиная с доз  $2,4 \cdot 10^7 \text{ р}$ , уменьшается, и в дальнейшем вовсе исчезает. Этот факт следует объяснить, исходя из того, что на начальной стадии облучения происходит накопление центров, ответственных за полосу  $850 \text{ см}^{-1}$ , являющихся продуктами распада  $\text{OH}^-$ , а на поздних стадиях облучения, по мере распада  $\text{OH}^-$  (рисунок, полоса поглощения  $3624 \text{ см}^{-1}$  понижается) преобладает процесс ионизации  $850 \text{ см}^{-1}$  центров. С возникновением  $850 \text{ см}^{-1}$  – полосы в колебательном спектре коррелирует появление в электронном спектре поглощения облученных кристаллов KCl широкой полосы в области  $260 - 300 \text{ нм}$ , которая связана с электронными переходами внутри  $U_1$ -центра [1].

Этот факт, а также совпадение спектрального положения наблюдаемой  $850 \text{ см}^{-1}$  – полосы с частотой локального колебания  $U_1$ -центра в KCl [3], и то обстоятельство, что эта полоса наблюдается лишь в кристаллах, содержащих ионы  $\text{OH}^-$ , заставляет заключить, что она обусловлена  $U_1$ -центрами. Эти центры возникают в результате процессов распада гидроксильных ионов под воздействием  $\gamma$ -излучения [8]:



Сравнение (1) и (3) показывает, что независимо от того, облучаются ли кристаллы с  $U$ -центрами [1–5] или кристаллы с ионами гидроксила в решетке, в нашем случае, конечные продукты радиолиза одни и те же:  $U_1$ -центры и анионные вакансии.



Колебательные спектры кристалла KCl: КОН, облученного на  $\gamma$ -источнике  $Co^{60}$ : а – до облучения б – в – после облучения дозами  $1,2 \cdot 10^7$ ;  $2,4 \cdot 10^7$ ;  $3,6 \cdot 10^7$

Стабильность  $U_1$ -центров в KCl при комнатной температуре в нашем случае объясняется тем, что в отличие от энергии ультрафиолетовых квантов [1–5] энергия  $\gamma$ -кванта достаточна для того, чтобы отвести междуузельный ион  $H_1$  от анионной вакансии на расстояние, превышающее 10 постоянных решетки [3], когда вероятность аннигиляции  $U_1$ -центра с анионной вакансией становится незначительной.

Таким образом, вывод [1–5] о стабильности  $U_1$ -центров лишь при низких температурах оказывается ошибочным. Доказана возможность создания междуузельных водородных ионов, стабильных при комнатной температуре, благодаря исключению взаимодействий, приводящих к аннигиляции  $U_1$ -центров.

### Литература

- [1] К.Делбек, В.Смоллер, П.Юстер. Сб. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах, М., ИИЛ, 1958.
  - [2] К.Делбек, П.Юстер. Сб. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах, М., ИИЛ, 1958.
  - [3] В.Fritz. J.Phys. Chem. Sol., 23, 375, 1962.
  - [4] D.Baüerle, В.Fritz. Phys. Stat. Sol., 29, 639, 1968.
  - [5] U.Gross, W.Bron. Phys. Lett., 25A, 312, 1967.
  - [6] Ю.Закис. Сб. Проблемы чистоты и совершенства ионных кристаллов, Тарту, 1969.
  - [7] Э.Л.Андроникашвили, Б.Г.Буда, Г.И.Кикнадзе, Л.И.Фельдман, В.М.Чантурия. А.Э., 13, 342, 1962; Г.И.Кикнадзе, В.Г.Гамбарян, Б.И.Литвинов, Р.Б.Людвигов, З.Г.Размадзе, Л.И.Фельдман, В.М.Чантурия. А.Э., 19, 176, 1965; Г.И.Кикнадзе. Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1969.
  - [8] З.Г.Ахвледиани, Н.Г.Политов. Письма в ЖЭТФ, 10, 249, 1969.
-