

- [10] R. E. Drullinger, R. N. Zare. J. Chem. Phys., 51, 5532, 1969; 59, 4225, 1973.  
[11] П. П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Изд. Физматгиз М., 1959.  
[12] M. Ducloy. J. Phys., B., 9, 357, 1976.  
[13] И. В. Корнеева, А. С. Пашенкин, А. В. Новоселова, Ю. А. Приселков. ЖНХ, 2, 1720, 1957.

Поступило в Редакцию 13 января 1981 г.

УДК 539.184.2 : 5480

## ВЛИЯНИЕ АНИОНОЗАМЕЩАЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $F$ -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛЕ КСІ

*Н. П. Звездова, К. Е. Гюнсбург, Л. И. Голубенцева и М. Л. Кац*

При фотохимическом окрашивании активированных щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) всегда существует вероятность возникновения в них  $F$ -центров вблизи примесных ионов. Согласно общеизвестной модели  $F$ -центра, электронное облако в  $1s$  состоянии на 95% локализовано на анионной вакансии и шести ближайших катионах основной решетки [1]. Поэтому замещение примесным ионом одного из шести ближайших к анионной вакансии катионов должно приводить к созданию в решетке электронных центров, обладающих спектральными характеристиками, существенно отличающимися от соответствующих характеристик  $F$ -центров. К таким центрам относятся  $F_A$ -,  $Ag_F$ -,  $Cu_F$ -центры [2, 3]. Как правило, эти центры образуются в фотохимически окрашенных ЩГК после высвечивания  $F$ -полосы поглощения. Внедрение примесного иона во вторую, третью и т. д. координационные сферы анионной вакансии также может приводить к изменению энергетических параметров  $F$ -центров за счет изменения окружающего кристаллического поля. Теоретические расчеты показывают, что в этом случае возможно взаимное смещение основного и возбужденного уровня  $F$ -центра и изменение их положения относительно дна зоны проводимости [4, 5]. При экспериментальном изучении влияния примесных ионов на энергетические параметры  $F$ -центров наблюдалось увеличение полуширины  $F$ -полосы поглощения в кристаллах, активированных ионами  $Cu^{++}$ ,  $Ni^{++}$  [6], и значительное изменение энергии ионизации возбужденного  $F$ -центра в кристаллах, активированных ионами  $Pb^{++}$ ,  $Sn^{++}$  [7].

В настоящей работе предпринята попытка обнаружить влияние анионозамещающих примесей  $OH^-$  и  $NO_3^-$  в кристаллах КСІ на энергетические параметры  $F$ -центров. Эти кристаллы были выбраны в связи с тем, что, согласно литературным данным [8, 9], в ЩГК, активированных кислородосодержащими ионами, при фотохимическом окрашивании велика вероятность образования  $F$ -центра рядом с одновалентным ионом кислорода, который является основным продуктом фотолиза в таких кристаллах. Наличие подробных теоретических расчетов влияния  $O^-$  иона на характеристики  $F$ -центра в зависимости от их взаимного расположения, позволяет провести сопоставление теоретических и экспериментальных результатов.

Исследуемые кристаллы выращивались из расплава методом Киропулоса, содержание примеси в шихте составляло в случае активации КОН 0.5 моль %, для  $KNO_3$  — 1 моль %.

Окрашивание кристаллов проводилось на рентгеновской установке УРС-55а ( $U=35$  кВ,  $J=25$  мА). Доза облучения составляла  $\approx 2.5 \cdot 10^4$  рентген. Спектр поглощения кристалла измерялся на монохроматоре МДР-4 при температуре 90 К. Методика измерения фотопроводимости окрашенных кристаллов и расчета энергии ионизации возбужденного  $F$ -центра аналогична приведенной в работе [7].

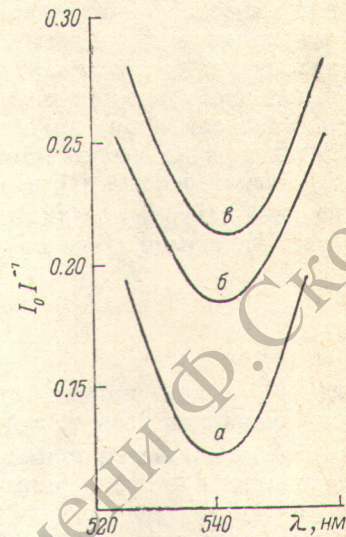
В спектре поглощения исследуемых кристаллов при выбранных дозах облучения наблюдались только  $F$ - и  $M$ -полосы. Причем интенсивность  $M$ -полосы



была на 1—1.5 порядка меньше, чем  $F$ -полосы. Поэтому на рисунке приведен спектр поглощения  $F$ -центров только в области максимума их поглощения.

Из сравнения кривой  $a$  с кривыми  $b$  и  $c$  видно, что в кристаллах  $KCl-KOH$  и  $KCl-KNO_3$  максимум  $F$ -полосы поглощения смещен в сторону больших длин волн по сравнению с неактивированными кристаллами. Величина смещения составляет 0.01 эВ. Проведенные нами исследования оптической стабильности  $F$ -центров и фотопроводимости в кристаллах  $KCl-KNO_3$ ,  $KCl-KOH$  при температуре 77—90 К показали, что у  $F$ -центров, возникающих в процессе рентгенизации образца, энергия ионизации возбужденного  $2p$  состояния ( $\Delta E$ ) составляет всего 0.035 эВ, что в 4 раза меньше по сравнению с  $\Delta E$  у  $F$ -центров в неактивированных кристаллах [1]. Таким образом, в кристаллах  $KCl-KOH$  и  $KCl-KNO_3$  обнаружены  $F$ -центры, у которых энергетические уровни  $1s$  и  $2p$  состояния сближены друг относительно друга и в целом смещены к дну зоны проводимости.

Полученные нами экспериментальные данные были сопоставлены с теоретическими расчетами энергетических параметров, возмущенных примесными ионами  $F$ -центров, проведенными в работе [4]. Согласно этим расчетам взаимодействие  $F$ -центра



Кривые пропускания кристаллов.  
 $a$  —  $KCl$ ,  $b$  —  $KCl-KOH$ ,  $c$  —  $KCl-KNO_3$ .

с одновалентным ионом кислорода должно сближать энергетические уровни  $1s$  и  $2p$  состояния на 0.02 эВ и приближать их к дну зоны проводимости.

Таким образом, существует полная аналогия в характере изменения энергетических параметров  $F$ -центров, рассчитанных в работе [4] и полученных нами экспериментально в кристаллах  $KCl-KOH$  и  $KCl-KNO_3$ .

Можно сделать вывод, что наблюдаемый нами сдвиг полосы поглощения  $F$ -центров в кристаллах  $KCl-KOH$  и  $KCl-KNO_3$  и возможность оптического разрушения этих центров при температурах ниже 100 К обусловлены их взаимодействием с одновалентными ионами кислорода.

В спектре поглощения кристаллов  $KCl$ , активированных ионами таллия и свинца, также наблюдается смещение максимума  $F$ -полосы поглощения в длинноволновую сторону. В кристаллах  $KCl-PbCl_2$  этот сдвиг составил 0.01 эВ, в  $KCl-TlCl$  — 0.023 эВ. Однако к настоящему времени нет достаточно полных экспериментальных данных и теоретических расчетов, которые позволили бы связать эти сдвиги с влиянием на  $F$ -центры определенных примесных центров в кристалле  $KCl-PbCl_2$  и  $KCl-TlCl$ .

#### Литература

- [1] И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Восточно-Сибирское книжное издательство, Иркутск, 1977.
- [2] W. C. Collins, J. Schneider. J. Phys. Chem. Solids, 37, 917, 1976.
- [3] П. Г. Баранов, Ю. П. Вещунов, Р. А. Житинков, Н. Г. Романов. Опт. и спектр., 50, 479, 1981.
- [4] В. Н. Соломатов, И. А. Парфианович. Опт. и спектр., 47, 806, 1979.
- [5] В. Н. Соломатов, И. А. Парфианович. Опт. и спектр., 45, 313, 1978.
- [6] И. А. Парфианович. Опт. и спектр., 4, 253, 1958.
- [7] Н. П. Звездова, М. Л. Кац, Р. Е. Гюнсбург, Л. И. Голубенцева. ФТТ, 22, 883, 1980.
- [8] F. Fischer, H. Gummer. Z. für Phys., 189, 97, 1966.
- [9] F. Fischer, H. Gründig, R. Hilsch. Z. für Phys., 189, 79, 1966.

Поступило в Редакцию 24 ноября 1981 г.