

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ,
ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО АЗОТА
В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ KCl И KBr**

Ю. М. АННЕНКОВ, В. Ф. ПИЧУГИН, Т. С. ФРАНГУЛЬЯН

(Представлена научным семинаром электрофизической лаборатории НИИ РФ ТПИ)

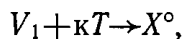
Термическая стабильность центров окраски зависит от температуры, при которой они были образованы. Устойчивость F -центров, накопленных при температуре жидкого азота, определяется термической устойчивостью дырочных центров окраски [1, 2]. Поэтому низкотемпературные стадии термического обесцвечивания кристаллов твердых растворов дают информацию о влиянии дырочных релаксационных процессов на устойчивость F -центров.

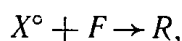
В твердых растворах KCl—KBr дырочные центры окраски имеют молекулярную структуру такую же, как в KCl и KBr, но в свой состав они включают анионы различной химической природы Cl^- Br^- . Такие центры носят название гетеромолекулярных [3—5]. Свойства их в твердых растворах изучены очень слабо. Вместе с тем особенности структуры гетеромолекулярных центров могут привести к существенному изменению целого ряда важных их характеристик. Из литературы уже известно [6, 4] о высокой термической устойчивости V_K -центров типа $ClBr^-$, FCl^- , EBr^- .

В данной работе изучена термическая диссоциация F и V_1 -центров в твердых растворах системы KCl—KBr. Центры окраски создавались рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота. Исследование проводилось методами термообесцвечивания и термостимулированной люминесценции. В ходе линейного нагрева облученного кристалла нами одновременно регистрировалось изменение оптического поглощения в максимуме F и V_1 -полос.

Кривые термического обесцвечивания V_1 и F -полос для кристаллов KBr и ряда твердых растворов приведены на рис. 1. Как видно, разрушение V_1 -центров и в компонентах и в твердых растворах осуществляется по одностадийному закону. Отсутствие многостадийности в ходе неизотермической релаксации V_1 -поглощения в твердых растворах свидетельствует о близкой устойчивости различных изоструктур гетеромолекулярных V_1 -центров окраски.

Из данных рис. 1 следует, что в районе температур распада V_1 -центров происходит также сильное уменьшение F -полосы. Тщательные исследования релаксационных явлений, протекающих при нагревании облученных кристаллов, выполненные И. К. Витолом [7] и В. Э. Зирапом [8], позволяют объяснить наблюдаемые преобразования в спектре в результате протекания следующих реакций:





где X° — междоузельный атом галоида,

R — идеальный узел решетки.

Таким образом, при нагревании кристалла из V_1 -центров делокализуются междоузельные атомы галоида, которые разрушают F -центры и восстанавливают идеальный узел в решетке.

Методом графического дифференцирования нами определены температуры, соответствующие максимальной скорости разрушения F и V_1 -центров в кристаллах $KCl-KBr$ разных составов, которые приведены в таблице.

Полученная для KBr температура делокализации V_1 -центров ($-160^\circ C$) хорошо согласуется с известными литературными данными [1, 8]. Для KCl температура разрушения V_1 -центров по литературным данным составляет ($-140^\circ C$). В наших опытах она была равна ($-123^\circ C$). Для всех кристаллов наблюдается хорошее совпадение области температур соответствующей максимальной скорости разрушения V_1 и F -центров.

Как видно из данных, представленных в таблице, температура отжига V_1 и F -центров в зависимости от химического состава твердого раствора изменяется по закону, близкому к линейному.

Оцененные методом термообесцвечивания температуры отжига V_1 -центров в

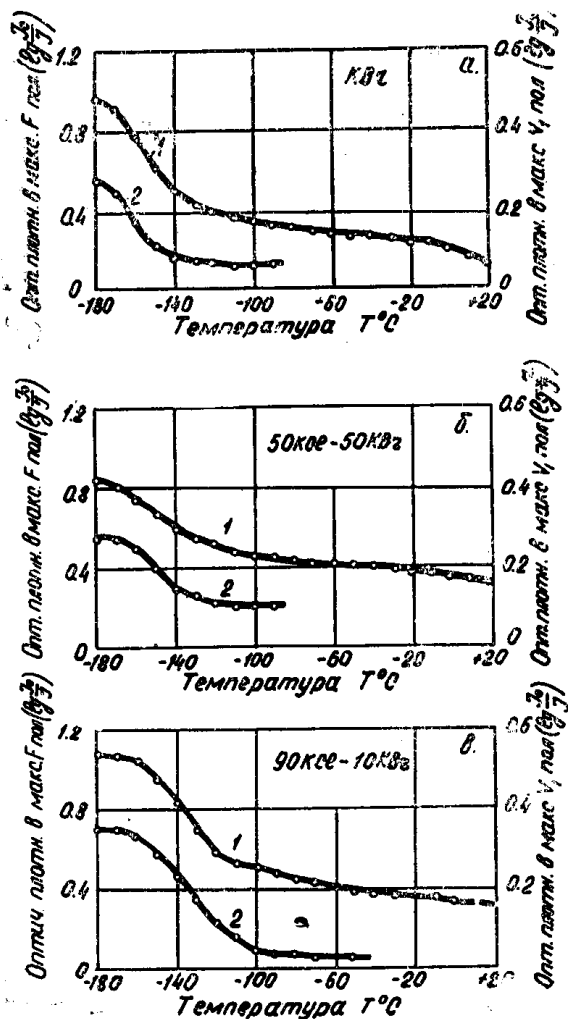


Рис. 1. а, б, в. Термическое обесцвечивание $F = (1)$ и $V_1 = (2)$ полос поглощения в кристаллах $KCl-KBr$

кристаллах твердых растворов являются некоторыми усредненными характеристиками по всем изоструктурным V_1 -центрам, устойчивость которых отличается не очень сильно. Мы попытались, используя более чувствительный метод термостимулированной люминесценции, определить температуры разрушения гетеромолекулярных V_1 -центров окраски.

На рис. 2 представлены кривые термостимулированной люминесценции кристаллов KBr и некоторых составов твердых растворов. Низкотемпературный пик свечения ($-160^\circ C$) и KBr приходится на область температур разрушения V_1 -центров (рис. 2).

В твердом растворе $10KCl-90KBr$ (рис. 2) максимум при ($-155^\circ C$) не является элементарным. С высокотемпературной стороны его появляется еще один слабый пик при ($-145^\circ C$), тесно перекрывающийся с основным. Этот результат можно объяснить следующим об-

разом. В твердом растворе $10\text{KCl}-90\text{KBr}$, когда концентрация ионов Cl^- не слишком велика, преимущественно образуются V_1 -центры, состоящие исключительно из ионов Br . Меньшую долю составляют V_1 -центры, включающие в свой состав анионы Cl . Поэтому основной пик свечения при -155°C в кристалле $10\text{KCl}-90\text{KBr}$, вероятно, связан с разрушением V_1 -центров, состоящих из анионов брома, так как его положение удовлетворительно совпадает с низкотемпературным пиком свечения KBr . Температура -145°C , по всей видимости, соответствует температуре делокализации гетеромолекулярных V_1 -центров. Об этом также свидетельствуют кривые термолюминесценции кристаллов других составов твердых растворов. С увеличением содержания ионов Cl^- в решетке KBr растет вероятность образования гетеромолекулярных V_1 -центров. По этой причине пик -160°C в кристалле $25\text{KCl}-75\text{KBr}$ подавляется и значительно увеличивается свечение в области -145°C . Для кристалла твердого раствора эквимольного состава, в котором вероятность образования гетеромолекулярных V_1 -центров наибольшая, широкий максимум свечения при -145°C становится основным (рис. 2).

Значительное уширение этого максимума по сравнению с пиком свечения при -160°C в KBr , вероятно, связано с влиянием различных изоструктур дырочных V_1 -центров окраски.

Аналогичным образом, при введении ионов Br^- в KCl , происходит уменьшение свечения при (-123°C) , обусловленного разрушением V_1 -центров, состоящих только из анионов Cl , и увеличение пика в области температур (-140°C) , связанного, как мы предполагаем, с делокализацией гетеромолекулярных V_1 -центров.

Таким образом, термическая устойчивость гетеромолекулярных V_1 -центров несколько выше устойчивости V_1 -центров, состоящих из анионов Br^- , но ниже устойчивости V_1 -центров, состоящих из анионов Cl^- . Это легко понять. Действительно, междоузельный примесный атом Cl^0 , имея малый радиус в решетке KBr , должен быть более устойчивым, чем атом Br^0 в междоузлии основного вещества. И наоборот, междоузельный примесный атом Br^0 в решетке KCl , в силу своих больших размеров, должен быть менее устойчив, чем междоузельный атом основного вещества.

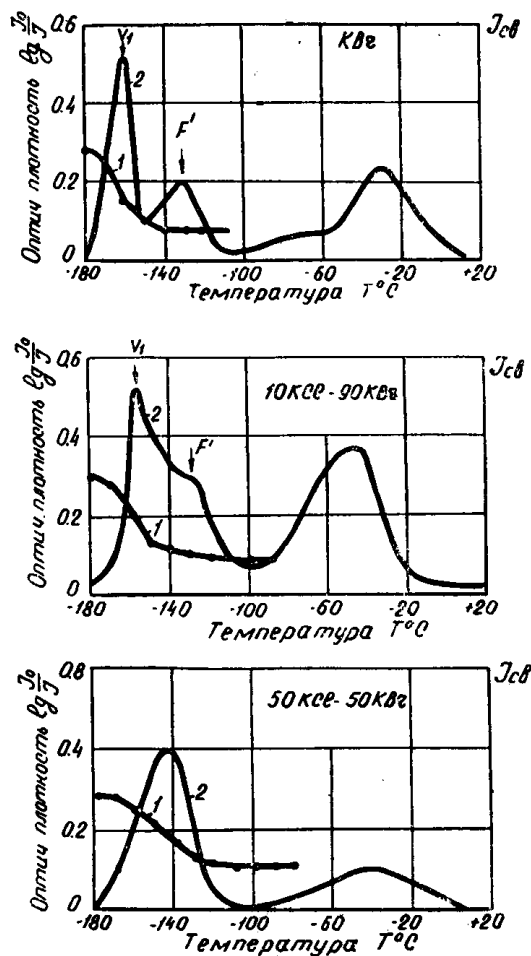


Рис. 2. Кривые изотермической релаксации оптического поглощения в максимуме V_1 -полюсы (1), кривые термостимулированной люминесценции (2) для кристаллов KBr , $10\text{KCl}-90\text{KBr}$ и $50\text{KCl}-50\text{KBr}$

Из всего вышеизложенного следует, что по устойчивости V_1 -центры, а значит и F_1 -центры при низких температурах в твердых растворах за-

Т а б л и ц а
Температуры разрушения F и V_1 -центров
в кристаллах твердых растворов KCl—KBr
по данным термообеспечения

Химический состав кристалла, мол %		Темпер. разр., F- центров, °C	Темпер. разр., V- центров, °C
KCl	KBr		
KCl		— 123	— 125
90 KCl—10 KBr		— 130	— 130
75 KCl—25 KBr		— 142	— 140
50 KCl—50 KBr		— 142	— 140
25 KCl—75 KBr		— 150	— 151
10 KCl—90 KBr		— 165	— 163
KBr		— 160	— 160

нимают промежуточное положение между стабильностью соответствующих центров в компонентах KCl и KBr.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Кац. Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочногалогенных соединений. Саратов, 1960.
2. I. H. Schulman, W. D. Compton. Color Centers in Solids, Pergamon Press, Oxford (1964).
3. A. Smakula, N. C. Maynard, A. Repucci. Phys. Rev., 130, 113 (1963).
4. D. Schoemaker, C. Delbec, P. H. Yuster. Bull. Am. Phys. Soc., 9, 629 (1964).
5. D. Schoemaker. Phys. Rev., 149, 2 (1966).
6. А. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре. Изв. АН СССР. «Физика». 30, 1433, 1966.
7. И. К. Витол. Автореферат кандидатской диссертации. Рига, 1969.
8. В. Э. Зирап. Кандидатская диссертация. Рига, 1968.