

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. А. Пустоваров, В. М. Жуков,  
Г. И. Пилипенко, С. О. Чолах, Б. В. Шульгин

# **РАДИАЦИОННО–СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ГИДРИДА И ДЕЙТЕРИДА ЛИТИЯ**

Под редакцией проф., д–ра физ.– мат. наук  
Б. В. Шульгина

Екатеринбург  
УрФУ  
2010

УДК 539.21:539.12.04

ББК 22.379.34

К 34

Рецензенты: доктор физико–математических наук *В. И. Соколов*;

доктор химических наук *М. Г. Зув*

Авторы: *В. А. Пустоваров, В. М. Жуков, Г. И. Пилипенко, С. О. Чолах, Б. В. Шульгин*

**К 34 Радиационно–стимулированные процессы в кристаллах гидрида и дейтерида лития / В. А. Пустоваров, В. М. Жуков, Г. И. Пилипенко, С. О. Чолах, Б. В. Шульгин**; под редакцией и с предисловием профессора, доктора физико–математических наук *Б. В. Шульгина*. Екатеринбург: УрФУ, 2010. 323 с.

ISBN № 978-5-321-01804-0

В монографии представлены обобщенные фундаментальные результаты по экспериментальному изучению электронной структуры LiH, спектроскопии экситонных состояний, дефектов кристаллической структуры, изучению радиационно–стимулированных процессов, изучению локализованных состояний, связанных с примесными ионами. Результаты получены с использованием современных методов оптической, люминесцентной, термоактивационной и ЭПР–спектроскопии. Рассмотрены также прикладные результаты, полученные на основе фундаментальных исследований гидрида лития, связанные с разработкой способов выращивания монокристаллов гидрида и дейтерида лития, контролем качества выращиваемых кристаллов и разработкой люминесцентных детекторов для регистрации ионизирующих излучений.

Библиогр.: 339 назв. Табл. 11. Рис. 113.

УДК539.21:539.12.04

ББК 22.379.34

ISBN № 978-5-321-01804-0

© УрФУ, 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Первой в мировой научной литературе попыткой систематического рассмотрения основных физических свойств гидрида лития была монография «Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития» / *Ч. Б. Луцик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах*. – М.: Наука, 1985. – 215 с. В этой монографии были приведены сведения из обобщающей и справочной литературы по основным физико-химическим и теплофизическим характеристикам гидрида лития и дан достаточно полный анализ электронных и колебательных возбуждений, а также свойств дефектов решетки в этом соединении, основанный на оригинальных результатах, проведенных к тому времени исследований.

Эти результаты были получены в рамках тесного научного сотрудничества коллег из уральской научной школы (*Ф. Ф. Гаврилов, Б. Л. Двинянинов, Б. В. Шульгин, Г. И. Пилипенко, В. Д. Пирогов, С. О. Чолах, Л. В. Астафьев, Н. И. Канунников, Т. А. Бетенев, В. А. Пустоваров, Г. И. Терентьев, Н. А. Завьялов, В. М. Жуков, О. И. Тютюнник, В. И. Тютюнник, Д. В. Опарин, Н. В. Суворов, А. Н. Полиенко, М. Е. Табачник*) и эстонской научной школы (*Ч. Б. Луцик, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, К. А. Калдер, И. Л. Куусманн, А. И. Лайсаар, П. Х. Либлик, В. В. Мюрк, А. А. О'Коннель-Бронин, Ю. Ю. Халдре*). Содружество этих научных школ было организовано в конце 60-х годов прошлого века профессорами *Ф. Ф. Гавриловым* (г. Свердловск) и *Ч. Б. Луциком* (г. Тарту). Как показывает международный опыт, для создания научных школ несомненно нужны лидеры, заражающие энтузиазмом своих учеников, которые на протяжении многих лет готовы работать совместно с ними и друг с другом. Такими лидерами в уральско-прибалтийском сотрудничестве были профессор *Ф. Ф. Гаврилов (1918 – 1998)*, был и остается по сей день академик АН Эстонии профессор *Ч. Б. Луцик*. Атмосфера взаимного уважения, преданность науке, энтузиазм были и остаются и сейчас характерной для уральской и эстонской научных школ.

Объектом, объединившим усилия обеих научных школ, был гидрид лития. Первый шаг к совместным исследованиям свойств гидрида лития был сделан в 1966 году на Всесоюзной конференции по сцинтил-

ляторам в Харькове. Этот шаг был сделан людьми неординарными, людьми высочайшего научного такта и деликатности. Именно *Ч. Б. Луцик* и его коллега профессор *К. К. Шварц* (Рига) – представители прибалтийской школы – обратили внимание на докладчика, тогда ещё аспиранта *Б. В. Шульгина*, подчеркнули актуальность и важность проводимых работ по LiH, предложили проведение совместных исследований. С этого все и началось – гидрид лития стал, пожалуй, главным объектом совместных исследований уральской и эстонской научных школ по люминесценции в 70 – 80-е годы.

К моменту написания первой монографии в 1985 году для гидрида лития были относительно хорошо изучены вопросы, связанные с динамикой решетки, фононными спектрами, изучены свободные экситоны, некоторые дефекты кристаллической структуры (катионные вакансии и *F*-центры). Этим вопросам, судя по цитируемой в первой монографии литературе, было посвящено более трехсот публикаций (с учетом зарубежных). На их базе в монографии были детально рассмотрены тепловые, упругие и диэлектрические свойства, колебательные спектры и дисперсия фононов в LiD и LiH, а также зонная структура LiH, собственные электронные возбуждения, свободные экситоны и экситон-фононное взаимодействие, люминесценция локализованных электронных возбуждений и их распад с рождением дефектов *Френкеля*. Все эти результаты, полученные 20 – 35 лет тому назад, не устарели, не потеряли и сегодня своей значимости.

Однако в первую монографию по гидриду лития не вошла часть полученных к тому времени фундаментальных результатов, не вошли также важнейшие прикладные разделы, связанные с разработкой новых методов выращивания монокристаллов гидрида и дейтерида лития (чистых и легированных), а также данные по разнообразным методам контроля качества выращиваемых кристаллов и изучению в них радиационно-стимулированных процессов. В первой монографии отсутствовали сведения о кристаллах гидрида лития как о детекторных материалах для регистрации ионизирующих излучений. Это связано с тем, что все прикладные разработки по гидриду лития, связанные с выращиванием кристаллов и с разработкой сцинтилляционных и термолюминесцентных детекторов излучения, сделанные в УГТУ – УПИ и защищенные авторскими свидетельствами СССР, имели гриф «Для служебного поль-

зования» и не могли быть опубликованы в открытой печати. К настоящему времени гриф «Для служебного пользования» снят с этих разработок и соответствующие материалы вошли в представляемую книгу и изданное в УГТУ–УПИ в 2009 году учебное пособие: «Кристаллы гидрида и дейтерида лития: выращивание, спектроскопия, применение». *В.А. Пустоваров, Г.И. Пилипенко, С.О. Чолах, Б.В. Шульгин*. В этом издании главное внимание было уделено методическим вопросам, связанным с различными способами синтеза кристаллов различных классов, в том числе и гидрида лития, спектроскопии экситонных состояний и дефектов кристаллической структуры.

Настоящая монография, предлагаемая вниманию читателей, содержит новые экспериментальные результаты и ряд фундаментальных обобщений обзорного характера. В нее вошли разделы, связанные с исследованием процессов кристаллообразования LiH и LiD при выращивании методом *Чохральского*, со спектроскопией экситонных состояний; изучением дефектов кристаллической структуры; анализом электронной структуры примесных центров свечения. Детально представлены результаты изучения локализованных состояний в гидриде и дейтериде лития, обусловленные примесными ионами, в том числе локализованных состояний элементов  $4d$ -переходных групп, полученные с использованием методов оптической и ЭПР-спектроскопии. Введен совершенно новый важный фундаментальный раздел, основанный на экспериментальных результатах, полученных в последние годы с использованием методов времязрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с применением синхротронного излучения.

Научный редактор

доктор физико–математических наук,

профессор Уральского федерального университета

*Б. В. Шульгин*

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие теории конденсированных сред с учетом корреляции движения частиц в электронной и ядерной подсистемах возможно только на основе изучения объектов с ярко выраженными квантовыми свойствами, с небольшим числом частиц в элементарной ячейке. Среди ионных соединений такими свойствами в наибольшей степени обладают кристаллы гидрида лития, имеющие самую легкую ионную подсистему с максимально возможными изотопическими эффектами при замене водорода на дейтерий или тритий.

В практическом отношении гидрид лития также является исключительно важным материалом. В больших количествах он используется в составе биологической защиты ядерных реакторов. В настоящее время появились перспективы использования гидрида (дейтерида) лития в качестве активного элемента в термоядерном синтезе, в атомной водородной энергетике, в качестве детектора нейтронов, матрицы УФ–лазера.

Гидрид лития занимает особое место среди множества бинарных ионных кристаллов, к числу которых относятся детально изученные щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК), галогидные соли серебра, галогидные соли ртутеподобных ионов, оксиды металлов ( $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и др.) и т. д.

По существующей классификации [1], бинарные ионные кристаллы АВ состоят из катионов с единичным, двойным или тройным положительным зарядом ( $\text{A}^+$ ,  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{A}^{3+}$ ) и анионов с единичным или двойным отрицательным зарядом ( $\text{B}^-$ ,  $\text{B}^{2-}$ ). Существуют шесть видов таких ионных кристаллов:  $\text{A}^+\text{B}^-$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{2-}$ ,  $\text{A}^{3+}\text{B}_3^{3-}$ ,  $\text{A}_2^+\text{B}^{2-}$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{2-}$ ,  $\text{A}_2^{3+}\text{B}_3^{2-}$ . Учитывая специфику внешних заполненных электронных оболочек катионов ( $s^2$ ,  $p^6$  и  $d^{10}$ ) и анионов ( $s^2$  и  $p^6$ ), в каждом из шести видов кристаллов можно выделить несколько подвидов. Среди кристаллов  $\text{A}^+\text{B}^-$ , например, известны не только многочисленные  $p^6$ ,  $p^6$ –системы ( $\text{NaF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbBr}$  и др.), но и  $d^{10}$ ,  $p^6$ –системы ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и др.),  $s^2$ ,  $p^6$ –системы ( $\text{TlCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  и др.),  $d^{10}$ ,  $s^2$ –системы ( $\text{CuH}$  и др.),  $p^6$ ,  $s^2$ –системы ( $\text{NaN}$ ).

К числу соединений  $\text{A}^+\text{B}^-$  относятся и кубические кристаллы гидрида, дейтерида и тритида лития. Кристаллы  $\text{LiH}$  построены из ионов  $\text{Li}^+$

и  $\text{H}^-$ , каждый из которых имеет электронную конфигурацию  $1s^2$ . Особое место  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiD}$  и  $\text{LiT}$  среди других бинарных ионных кристаллов определяется уникальностью электронного строения этих  $s^2$ ,  $s^2$ -систем. Если у большинства щелочно-галогидных солей ( $p^6$ ,  $p^6$ -системы) имеются аналоги атомарных кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона ( $p^6$ -системы), то для бинарных кристаллов  $\text{LiH}$  аналогом можно считать стабильные при повышенных давлениях квантовые кристаллы гелия ( $s^2$ -кристаллы).

Современный этап физики кристаллов начался в 30-е годы, когда к проблемам твердого тела были применены принципы квантовой механики. Гидрид лития, как и другие простейшие по электронной структуре объекты (атом водорода  $\text{H}$ , молекулярный ион водорода  $\text{H}_2^+$  и молекула водорода  $\text{H}_2$ ), стали впервые предметом квантово-механических расчетов электронной структуры кристаллов [2, 3].

Когда в 30-е годы экспериментаторы начали систематическое исследование бинарных ионных систем, гидриду лития и ЩГК уделялось некоторое внимание. Первые экспериментальные исследования по ЩГК принадлежат *Рентгену, Иоффе, Полю, Теренину и Клементу, Тартаковскому* [4–9]. Экспериментальные исследования  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$  осуществили *Бах и Бонгоффер, Капустинский и Раух* [10–13].

Геттингенской школой *Поля* к 1926 г. были разработаны относительно простые методы выращивания из расплавов больших и совершенных ЩГК [14]. Это позволило многим лабораториям приступить к количественному изучению электронных и фононных возбуждений, структурных дефектов и разнообразных оптических и электрических явлений в бинарных ионных системах на основе ЩГК. Многие важные исследования были выполнены и на природных кристаллах щелочно-галогидных солей.

К сожалению, иначе сложилась дальнейшая история экспериментального изучения электронных возбуждений и дефектов в гидриде лития. Из-за экстремально высокой способности гидридов щелочных металлов реагировать с другими веществами кристаллы  $\text{LiH}$  в естественном виде в природе не встречаются, а получение искусственных кристаллов  $\text{LiH}$  представляет собой трудную задачу. Лишь через 30 лет после выращивания первых ЩГК, когда прикладные задачи выдвинули гидрид, дейтерид и тритид лития на передний край физики твердого те-

ла, *Претцель* с сотрудниками (Лос–Аламосская национальная лаборатория) в 1957 г. впервые сообщили [15] о выращивании монокристаллов гидрида лития методом *Бриджмена–Стокбаргера* и выполнили исследование радиационных эффектов в LiH [16–21]. На этих кристаллах были получены также основные характеристики фононного спектра [22, 23].

Прогресс в изучении свойств кристаллов гидрида лития и его изотопов был связан с развитием атомной технологии в 50-е годы в США и СССР. В 1959 г. *Ф. Ф. Гавриловым* начато исследование люминесценции и процессов окрашивания порошков и мелких кристаллов гидрида лития [24 – 26].

В последующие годы в общих чертах были исследованы некоторые стабильные радиационные дефекты в LiH и LiD, сделаны попытки определить зонные характеристики кристаллов, изучалась люминесценция центров свечения. Однако трудности экспериментального исследования кристаллов гидрида лития, связанные с их высокой реакционной способностью, привели к тому, что до начала наших исследований не было единого мнения даже о такой основополагающей характеристике кристаллов, как ширина запрещенной зоны.

Лишь с 1970 г., когда в Уральском политехническом институте им. *С. М. Кирова* (УПИ) была разработана методика выращивания и отжига крупных совершенных кристаллов LiH и LiD, в УПИ под руководством *Ф. Ф. Гаврилова* и в Институте физики АН ЭССР под руководством *Ч. Б. Луцика* начались детальные исследования электронных возбуждений, люминесценции и процессов распада экситонов с рождением френкелевских дефектов в кристаллах LiH и LiD [27].

Представителями этих двух научных школ были выполнены экспериментальные исследования структуры электронных возбуждений, их релаксации, локализации и распада с образованием дефектов с целью выяснить место уникальных по химической связи, динамическим и электронным свойствам кристаллов LiH и LiD ( $s^2$ ,  $s^2$ –системы) в ряду диэлектрических соединений, уточнить границы распространения среди ионных кристаллов явления автолокализации электронных возбуждений, создать базу для детального исследования механизмов дефектообразования в системах с промежуточной силой экситон-фононного взаимодействия.



В настоящую книгу вошли разделы, связанные с исследованием процессов кристаллообразования LiH и LiD, причем основное внимание уделено методу *Чохральского* и всестороннему анализу выращиваемых кристаллов. Представлены результаты по спектроскопии связанных экситонных состояний, изучению дефектов кристаллической структуры, анализу электронной структуры примесных центров свечения. Детально рассмотрены результаты изучения локализованных состояний в гидриде и дейтериде лития, связанных с примесными ионами, в том числе локализованных состояний элементов  $4d$ -переходных групп, полученные с использованием методов оптической и ЭПР-спектроскопии. Дано обобщение экспериментальных результатов, полученных в 1985 – 2000 гг. с использованием методов времязрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с применением синхротронного излучения электрон-позитронных накопителей СССР и немецкого электронного синхротрона DESY. Приведены описания выращивания и разработки детекторных материалов (сцинтилляционных и термолюминесцентных) на основе кристаллов гидрида и дейтерида лития.

Книга содержит большой экспериментальный материал, накопленный за несколько десятилетий с участием многих исследователей. Поэтому авторы выражают благодарность всем своим коллегам, работавшим в разные годы с гидридом лития, чьи совместные с авторами книги результаты вошли в ее содержание – это *Т. А. Бетенекова, Н. А. Завьялов, А. Н. Полиенко, О. И. Тютюнник, Г. И. Терентьев, Н. В. Суворов, Д. В. Опарин, А. Л. Красовский, М. Е. Табачник, А. А. Сабирзянов.*

Авторы признательны академику профессору *Ч. Б. Луцику* за многолетний, искренний интерес к работам по гидриду лития, многочисленные дискуссии и полезные советы.

# Глава 1

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ LiH И LiD МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА-СТОКБАРГЕРА

### 1.1. Процессы кристаллизации и модели роста кристаллов

Процесс кристаллизации вещества включает в себя два основных этапа: образование зародышей (центров кристаллизации) и собственно рост кристаллов. Для протекания процесса кристаллизации необходимо, чтобы исходная фаза (расплав, раствор, пар) являлась пересыщенной по отношению к новой твердой фазе. Существуют различные количественные теории роста кристаллов [1.1–1.25]. Первая из них была разработана на термодинамической основе Дж. Гиббсом [1.5]. Согласно Гиббсу, кристалл находится в равновесии с окружающей средой и принимает форму, отвечающую минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме. Рост грани начинается скачкообразно, путем образования на ней двумерного зародыша. Образование двумерных зародышей происходит в подвижном абсорбционном слое, непосредственно контактирующем с поверхностью кристалла и находящемся в равновесии с ней и маточной средой [1.15-1.17].

Согласно термодинамической теории Гиббса, как только зародыш превысит критическую величину, кристаллизация на его поверхности станет самопроизвольной, поскольку она будет сопровождаться уменьшением энергии Гиббса  $\Delta G$ . Величина  $\Delta G$  зависит от степени пересыщения  $X$  (удельного изменения концентрации, давления и т. д.) и объема  $V$  зародыша [1.6]:

$$\Delta G = \frac{16}{3} \pi \mu^3 \left( \frac{V}{k_B T \ln X} \right)^2, \quad (1.1)$$

где  $\mu$  – коэффициент поверхностного натяжения;  $T$  – температура системы;  $k_B$  – постоянная Больцмана. Из формулы (1.1) видно, что при отсутствии пересыщения ( $X \ll 1$ ) работа по зародышеобразованию становится бесконечно большой и самопроизвольная кристаллизация становится невозможной. Для сохранения равновесия с исходной фазой зародыш при постоянном объеме  $V$  должен принимать форму, отвечающую

минимуму свободной энергии. В условиях пересыщения эта функция имеет максимум, отвечающий критическому значению объема зародыша  $V_{кр}$ . Если  $V > V_{кр}$ , то  $\Delta G < 0$ , и процесс кристаллизации протекает самопроизвольно. В противном случае,  $\Delta G > 0$ , – зародыши являются неустойчивыми.

Известно, что интенсивность образования зародышей (их количество, возникающее в единице объема в единицу времени) равна [1.6]:

$$\frac{d^2N}{dVdt} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{16}{3}\pi \frac{\mu^3 V^2}{k_B^3 T^3 \ln^2 X}\right), \quad (1.2)$$

т. е. определяется температурой  $T$ , поверхностным натяжением  $\mu$  и степенью пересыщения  $X$ . В реально существующих системах зависимость интенсивности образования зародышей от степени пересыщения имеет явно выраженный максимум: при малых значениях  $X$  интенсивность образования зародышей ограничивается кинетикой зарождения новой фазы, а при высоких значениях  $X$  – высокой вязкостью среды, т. е. низкой подвижностью частиц. Механизм доставки частиц к участку кристаллизации на разных стадиях может быть различным – флуктуационным, диффузионным, конвективным. Скорость роста кристаллов определяется главным образом объемной диффузией и реакцией на межфазной границе кристалл – исходная среда. Поскольку скорость диффузии определяется законом Фика

$$\frac{dN}{dt} = DF \text{ grad } C, \quad (1.3)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $F$  – площадь растущей поверхности, то и скорость роста кристаллов определяется той же величиной.

Процесс кристаллизации усложняется при наличии примесей. Равновесное распределение примеси в объеме кристалла описывается уравнением Лодиза–Паркера [1.8]:

$$K_0 = \frac{A_{тв(равн)}}{A_{ж(равн)}}, \quad (1.4)$$

где  $K_0$  – равновесный коэффициент распределения примеси;  $A_{\text{тв(равн)}}$  и  $A_{\text{ж(равн)}}$  – равновесная активность примеси в твердой и жидкой фазах.

В случае малых скоростей роста коэффициент  $K_0$  может быть заменен эффективным коэффициентом распределения  $K_{\text{эф}}$ :

$$K_0 \approx K_{\text{эф}} = \frac{C_{\text{тв(ист)}}}{C_{\text{ж(ист)}}}, \quad (1.5)$$

где  $C_{\text{тв(ист)}}$  и  $C_{\text{ж(ист)}}$  – средняя концентрация примеси в твердой и жидкой фазах. Самоорганизация процесса кристаллизации сводится к следующему. Если  $K_{\text{эф}} < 1$  (или  $C_{\text{тв(ист)}} < C_{\text{ж(ист)}}$ ), то жидкость на участке, прилегающем к кристаллу, будет обогащена примесным компонентом по сравнению с его содержанием в основном объеме жидкости. Кристалл в этом случае как бы отталкивает примесь – диффузионный поток примеси направляется от фазовой границы кристалл – жидкость в сторону жидкости. Противоположное направление имеет диффузионный поток примеси при  $K_{\text{эф}} > 1$ , т. е. в том случае, когда концентрация примеси у фазовой границы кристалл – жидкость ниже, чем в основном объеме жидкости (кристалл обогащается примесным компонентом). В процессе роста кристалла распределение примеси между твердой и жидкой фазами меняется, поэтому величина  $K_{\text{эф}}$  зависит от скорости роста грани кристалла  $w$ , коэффициента диффузии примеси в жидкости  $D_{\text{пр}}$  и толщины диффузионного слоя  $\delta$ . В этом случае [1.6-1.8]:

$$K_{\text{эф}} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp\left(-\frac{w\delta}{D_{\text{пр}}}\right)}. \quad (1.6)$$

Выражение (1.6) указывает на то, что распределение примесей в исходном объемном кристалле и полученном из него путем высокотемпературной перекристаллизации низкоразмерном (волоконном или наноразмерном) кристалле может быть различным. Из уравнения (1.6) также видно, что увеличение толщины диффузионного слоя и скорости вытягивания повышает эффективный коэффициент распределения (при  $K_0 < 1$ ), а увеличение коэффициента диффузии примеси в расплаве

уменьшает его. Обратная картина имеет место для примесей, у которых  $K_0 > 1$ . Участвующие в построении кристалла ионы, атомы, молекулы образуют устойчивую пространственную решетку с периодически повторяющимися рядами, ячейками, сетками. Рост кристалла можно представить как упорядоченное выстраивание таких аналогичных ионов, атомов или молекул на его поверхности.

Более поздняя теория роста кристаллов была разработана в рамках молекулярно-кинетического подхода [1.18-1.20] (Коссель–Странский), учитывающего атомно-молекулярные качества поверхности кристалла. Согласно как термодинамической теории Гиббса, так и молекулярно-кинетической теории роста идеальных кристаллов Коссея-Странского любая идеальная кристаллическая грань растет благодаря наличию на ней ступеньки. Когда рост слоя завершается, ступенька исчезает, и дальнейший рост приостанавливается до возникновения двумерного зародыша, формирующего новую ступеньку для роста. Вероятность образования зародышей для идеальных систем сильно зависит от пересыщения, она имеет заметную величину при пересыщениях выше 25–50%. Однако это справедливо лишь для идеальных кристаллов. Реальные кристаллы несовершенны и имеют, по-видимому, другой механизм роста, поскольку они растут с заметными скоростями при пересыщении 1% и ниже. Это нашло объяснение в дислокационной теории [1.26] (У.Бартон и др.), согласно которой, поверхности плотноупакованных граней содержат исчезающие в процессе роста ступеньки, связанные с винтовыми дислокациями, образующими спирали роста. Необходимость образования двумерных зародышей отпадает, и кристаллы растут при малых пересыщениях.

Существуют также теории роста, учитывающие особенности непрерывного присоединения отдельных частиц по всей несингулярной шероховатой поверхности кристалла, равномерно покрытой изломами (теория нормального роста), и теории роста, учитывающие влияние примесей на рост кристаллов [1.1, 1.8, 1.27-1.30]. Одна из таких теорий в приближении Лодиза–Паркера была рассмотрена выше (см. формулы (1.4)–(1.6)).

В целом же механизмы роста реальных кристаллов более сложны, чем в упомянутых модельных представлениях, и требуют специального анализа, однако физико-химические основы процесса кристаллизации

для них являются общими. Зарождение и рост кристаллов происходит лишь в том случае, когда в кристаллизующейся системе возникает определенное пересыщение, которое на практике обычно обеспечивают путем создания и поддержания градиента температур, давлений или концентраций, что приводит к явлениям тепло – и массообмена [1.4], определяющим скорость движения фронта кристаллизации.

## 1.2. Выбор методов получения кристаллов LiH и LiD из расплавов

Методы выращивания из расплавов являются одними из наиболее распространенных и часто применяемых на практике методов синтеза объемных монокристаллов [1.1-1.30]. Эти методы характеризуются проработанной научной базой (высокой степенью изученности физико-химических процессов кристаллизации из жидкой фазы), принципиальной простотой ростового оборудования (практическая реализация методов обычно не требует дорогостоящих наукоемких технологий) и достойным качеством получаемых материалов (как по составу, так и по структуре). Методы выращивания из расплава находят широкое промышленное применение благодаря сравнительно высокой скорости роста кристаллов, стабильности и повторяемости результатов выращивания, а также возможностям управления и автоматизации процесса синтеза.

К недостаткам методов выращивания из расплава относятся особые требования к кристаллизуемым веществам, в частности, к их температурной стабильности: при плавлении они не должны разлагаться или проявлять повышенную химическую активность. Нестабильность материалов или их повышенная химическая активность при температурах на уровне температуры плавления могут приводить к нарушению химического состава расплава, что, в свою очередь, способствует возникновению неоднородностей в формирующихся кристаллах в виде включений, зерен, дислокаций или блочных структур. По этой причине методами, описанными в настоящем разделе, выращиваются, как правило, простые соединения: металлы, полупроводники, галогениды. Однако, из расплава получают кристаллы и более сложных соединений: силикатов, ванадатов, вольфрамов, ниобатов, танталатов, германатов, гранатов, алю-

минатов и др. Известны случаи выращивания сложных соединений, состоящих из пяти и более компонентов.

При выращивании кристаллов из расплавов повышенные требования предъявляются к тиглям, в которых осуществляют плавление веществ: химические силы связи, присущие материалу тигля должны существенно отличаться по величине и по природе, от сил связи кристаллизующего соединения. Поэтому органические материалы лучше выращивать в тиглях из диэлектриков, диэлектрические материалы – в тиглях из металлов. В противном случае возможно взаимное растворение материалов, а также нарушение состава и структуры кристаллов.

Нельзя оставлять без внимания и атмосферу, окружающую растущий кристалл. Частицы атмосферы способны активно взаимодействовать и с веществом тигля, и с расплавом, что также может нарушать химическую чистоту расплава и, соответственно, приводить к несовершенствам растущих кристаллов. По этой причине синтез в ряде случаев необходимо осуществлять в вакууме или инертной атмосфере. Возможность применения вакуума ограничена, однако, тем, что при температурах выше 800°C и вакууме ниже  $10^{-4}$  мм рт. ст. становятся интенсивными реакции окисления, ведущие к разрушению элементов ростовых установок. Среди достоинств инертных атмосфер отметим снижение испарений расплавов (особенно для тугоплавких материалов). С целью уменьшения негативного влияния атмосферы, а также для снижения испарений расплава в ее состав вводят летучие компоненты кристаллизующего вещества. Например, для синтеза фторидов используют фторсодержащую атмосферу, оксидов – кислородсодержащую, сульфидов – серосодержащую, гидридов – водородсодержащую. Последняя, естественно, была выбрана при выращивании кристаллов гидрида лития.

Перед выращиванием и непосредственно в процессе выращивания кристаллов для улучшения их качества производится очистка атмосферы от загрязнений, главным образом кислорода и влаги. Используют термодиффузионные (диффузия через мембраны), адсорбционные (адсорбция на молекулярных ситах) и химические (взаимодействие примесей газов с образованием химически прочных соединений: оксидов, нитридов, фторидов и др.) методы очистки. При синтезе кристаллов LiH был выбран способ очистки водорода с использованием титановой губки [1.35]. Перечень и характеристики материалов тиглей и типов атмо-

сфер, традиционно используемых при выращивании монокристаллов различных веществ из расплавов, приведены в табл. 1.1. [1.6,1.19].. Среди методов выращивания монокристаллов из расплава различают методы с неограниченным (методы *Киропулоса*, *Чохральского*, гарнисажа, *Добржанского*, *Степанова*, *Бриджмена–Стокбаргера*) и ограниченным объемом жидкой фазы (методы *Вернейля*, зонной плавки и плавающей зоны). В рамках другой классификации [1.6] различают несколько типов методов (рис. 1.1) в зависимости от способов создания температурного градиента, а также в зависимости от того, ведется кристаллизация в тигле или без тигля.

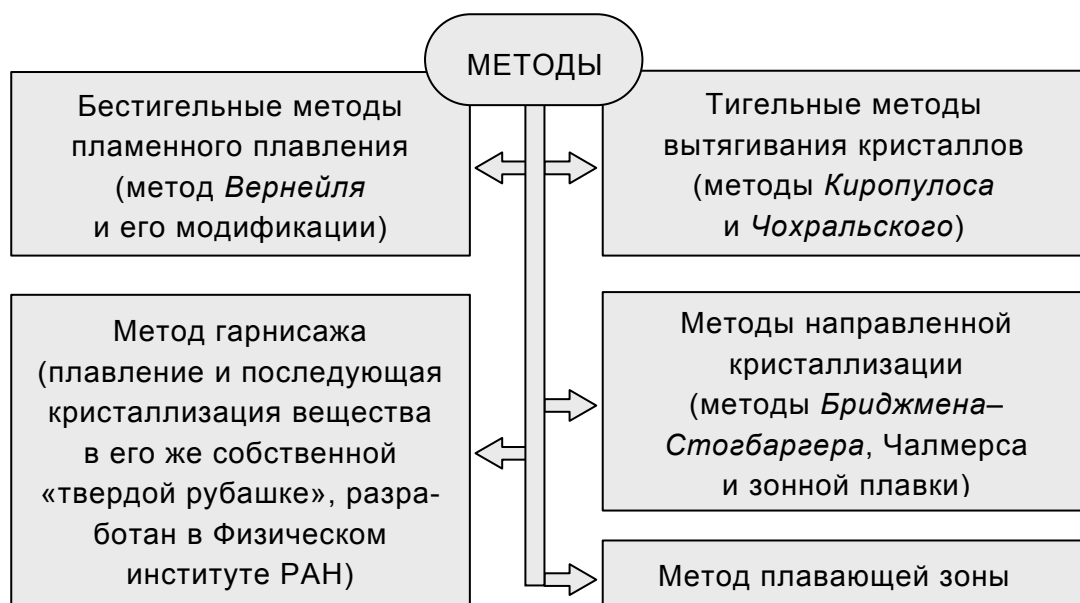


Рис. 1.1. Классификация методов выращивания объемных кристаллов из расплава [1.6]

Предлагаемая в [1.36] классификация методов выращивания кристаллов из расплава строится на рассмотрении вида уравнения теплопроводности для расчета температурных полей кристалла (рис. 1.2.). Это позволяет выделить три типа методов: методы I типа (*Киропулоса*, *Бриджмена–Стокбаргера*), методы II типа (*Чохральского*, гарнисажа, *Добржанского*, *Степанова*, зонной плавки), методы III типа (*Вернейля*).

Для описания основных закономерностей методов I типа (методов «неподвижного расплава») необходимо решать задачу *Стефана* о фронте растущего кристалла [1.4]. Например, для метода *Киропулоса* это удобно делать в сферических координатах, поскольку при выращи-



вании кристалла фронт растущего кристалла образует почти правильную полусферу. Уравнения распределения температур в твердой и жидкой областях в сферических координатах при симметрии поля по угловым координатам имеют вид [36]:

$$\frac{\partial T_{\text{ТВ}}}{\partial t} = a_{\text{ТВ}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_{\text{ТВ}}}{\partial r} \right); \quad \frac{\partial T_{\text{Ж}}}{\partial t} = a_{\text{Ж}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_{\text{Ж}}}{\partial r} \right). \quad (1.7)$$

Начальное условие: в момент времени  $\tau = 0$  имеется расплав с постоянной по объему температурой, равной  $T_{\text{пл}} + \Delta T$ , где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления вещества;  $\Delta T$  – перегрев расплава над  $T_{\text{пл}}$ , т. е.

$$T_{\text{Ж}}|_{\tau=0} = T_{\text{пл}} + \Delta T. \quad (1.8)$$

Граничные условия: на поверхности раздела фаз температура равна температуре фазового перехода:

$$T_{\text{Ж}}|_{r=R(\tau)} = T_{\text{ТВ}}|_{r=R(\tau)} = T_{\text{пл}}; \quad (1.9)$$

$$\left[ \lambda_{\text{Ж}} \frac{\partial T_{\text{Ж}}}{\partial r} - \lambda_{\text{ТВ}} \frac{\partial T_{\text{ТВ}}}{\partial r} \right]_{r=R(\tau)} = \rho_{\text{ТВ}} L \frac{dR(\tau)}{d\tau}; \quad (1.10)$$

$$\lambda_{\text{ТВ}} \frac{\partial T_{\text{ТВ}}}{\partial r} \bigg|_{r=0} = q_0, \quad (1.11)$$

где  $R(\tau)$  – координата поверхности раздела фаз;  $L$  – удельная теплота фазового перехода, Дж/кг. Последнее граничное условие соответствует отводу теплоты от кристалла;  $q_0$  – плотность теплового потока, отводимого от кристалла, Вт/м<sup>2</sup>. Фронт кристаллизации представляет собой движущуюся поверхность.

Таблица 1.1.

**Материалы тиглей и типы атмосфер, используемые  
при выращивании монокристаллов из расплавов [1.36]**

| Материал<br>тигля                 | $T_{\max}$ , К (°C) | Кристаллизуемое<br>вещество                                                   | Атмосфера                                   |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Металлы:                          |                     |                                                                               |                                             |
| вольфрам (W)                      | 3300 (3000)         | Простые оксиды, гранаты,<br>алюминаты, нитриды и др.                          | Вакуум,<br>инертная, вос-<br>становительная |
| молибден (Mo)                     | 2800 (2500)         | То же                                                                         | То же                                       |
| сплав W + Mo                      | 2800 (2500)         | — // —                                                                        | — // —                                      |
| иридий (Ir)                       | 2500 (2200)         | Оксиды, ванадаты, гранаты,<br>вольфраматы, молибдаты,<br>алюминаты, танталаты | — // —                                      |
| платина (Pt)                      | 1800 (1500)         | Оксиды, вольфраматы,<br>молибдаты, фториды,<br>германаты и др.                | Вакуум,<br>инертная, фтор-<br>содержащая    |
| родий (Rh)                        | 2000 (1700)         | То же                                                                         | То же                                       |
| сплав Pt + Rh                     | 1900 (1600)         | — // —                                                                        | — // —                                      |
| железо (Fe)<br>(марки<br>«Армко») | 1600 (1300)         | Оксиды, органические<br>соединения, фториды,<br>гидрид лития и др.            | Вакуум,<br>инертная, вос-<br>становительная |
| медь (Cu)                         | 1100 (800)          | То же                                                                         | То же                                       |
| алюминий (Al)                     | 800 (500)           | — // —                                                                        | — // —                                      |
| Оксиды:                           |                     |                                                                               |                                             |
| алюминия                          | 2100 (1800)         | Металлы, арсениды,<br>фосфиды и др.                                           | То же + окисли-<br>тельная                  |
| циркония                          | 2800 (2500)         | То же                                                                         | То же                                       |
| магния                            | 2800 (2500)         | — // —                                                                        | — // —                                      |
| Карбиды (WC)                      | 2800 (2500)         | — // —                                                                        | Инертная                                    |
| Нитриды (AlN)                     | 2800 (2500)         | — // —                                                                        | То же                                       |
| Графит                            | 2800 (2500)         | Фториды, сульфиды,<br>нитриды, фосфиды и др.                                  | Фтор-<br>содержащая                         |
| Плавленный кварц                  | 1500 (1200)         | Металлы, сульфиды, арсе-<br>ниды, фосфиды, нитриды                            | Вакуум,<br>окислительная                    |
| Викор                             | 1300 (1000)         | То же                                                                         | То же                                       |
| Пирекс                            | 900 (600)           | Металлы, органические<br>соединения и др.                                     | Вакуум, инерт.,<br>окислительная            |
| Тефлон                            | 500 (200)           | То же                                                                         | Любая                                       |

Методы II типа – это методы вытягивания из расплава. Их описание можно провести, предполагая, что кристалл представляет собой круглый цилиндрический стержень радиуса  $a$ , неограниченный в направлении положительных значений координаты  $z$ , который нагревается снизу ( $z = 0$ ), причем температуру основания цилиндра поддерживают на уровне температуры кристаллизации. Уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах можно записать в виде

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = 0, \quad (1.12)$$

где  $T$  – температура;  $r$  и  $z$  – радиальная и осевая координаты соответственно. В предположении, что теплоотвод с поверхности происходит за счет конвекции, уравнение (1.12) имеет аналитическое решение. Конечный результат согласно [1.36] – температура в кристалле изменяется по параболическому закону в радиальном направлении и падает экспоненциально в осевом направлении.

К методу III типа относится метод *Вернейля*

Из приведенных на рис. 1.1 и 1.2 методов выращивания из расплава [1.36], ниже будет дана краткая характеристика только тех методов, которые потенциально пригодны для выращивания кристаллов гидрида и дейтерида лития.

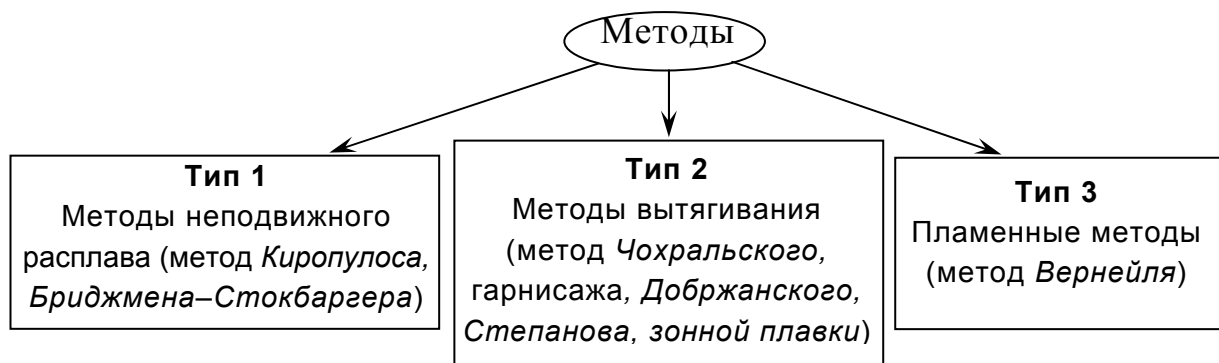


Рис. 1.2. Классификация методов выращивания объемных кристаллов из расплава [1.36]

### 1.2.1. Метод Бриджмена–Стокбаргера

Метод *Бриджмена–Стокбаргера* относится к классу методов направленной кристаллизации. Суть его заключается в плавном понижении температуры расплава при постоянстве градиента температуры. Это достигается, например, за счет перемещения тигля из зоны с повышенной (относительно температуры плавления) в зону с пониженной температурой вдоль вертикального (рис. 1.4, а) или горизонтального направления либо за счет направленного отвода тепла (рис. 1.4, б). В результате кристаллизуется весь объем расплава. Кристаллизация может происходить спонтанно или на предварительно введенной в расплав затравке. В случае спонтанной кристаллизации тиглю придают коническую форму и понижение температуры начинают с вершины конуса, в которой возникает, как правило, несколько центров кристаллизации, конкурирующих между собой по правилам геометрического отбора. В результате из нескольких исходных кристалликов остается лишь один, который, разрастаясь, занимает все сечение тигля.

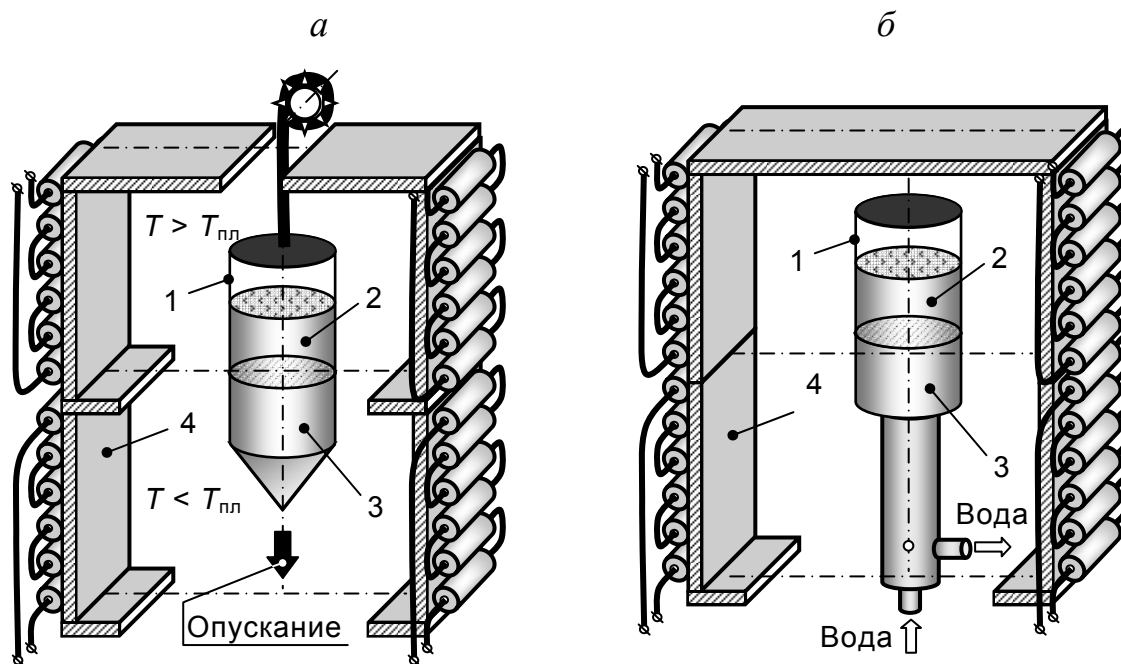


Рис. 1.3. Схема установки для выращивания кристаллов методом *Бриджмена–Стокбаргера* с вертикальным перемещением тигля (а) и направленным отводом тепла (б): 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – кристалл; 4 – нагреватель [1.36]

Методом *Бриджмена–Стокбаргера* выращивают широкий класс веществ. Наиболее часто, он применяется для получения металлических, органических, а также диэлектрических монокристаллов: оксидов, фторидов и др.

Преимуществами метода являются простота технической реализации и возможность задания диаметра выращиваемого кристалла путем подбора соответствующего тигля. К недостаткам относится значительное влияние тигля на качество выращиваемых кристаллов: кроме химического загрязнения расплава (как это имеет место, например, в методе Чохральского) существует вероятность упругого взаимодействия стенок тигля с кристаллом при охлаждении, что способно привести к возникновению напряжений и нарушению структуры в кристалле.

### 1.2.2. Метод Чохральского

Метод *Чохральского* отличается тем, что температура расплава остается постоянной на всем протяжении процесса выращивания. Рост кристалла происходит по мере его медленного подъема (вытягивания) из расплава (рис. 1.4), причем подъем осуществляется с неизменяемой скоростью таким образом, что создаются условия налипания расплава на уже сформированную твердую фазу. Для получаемых методом *Чохральского* кристаллов характерно большое отношение высоты к диаметру (рис. 1.4, *а*) или диаметра к высоте (рис. 1.4, *б*). Скорость роста в методе *Чохральского* зависит от скорости подъема (1–80 мм/ч для различных веществ) и интенсивности теплоотвода с твердой фазы (вблизи зоны кристаллизации), а потому в процессе выращивания практически не изменяется. Температуру расплава и скорость кристаллизации можно менять независимо друг от друга.

Распределение температуры в растущем кристалле с учетом того, что кристалл движется вдоль оси OZ (рис. 1.7, *а*), в цилиндрических координатах  $\{r, \varphi, z\}$  описывается уравнением:

$$\lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - c\rho w \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad (1.13)$$

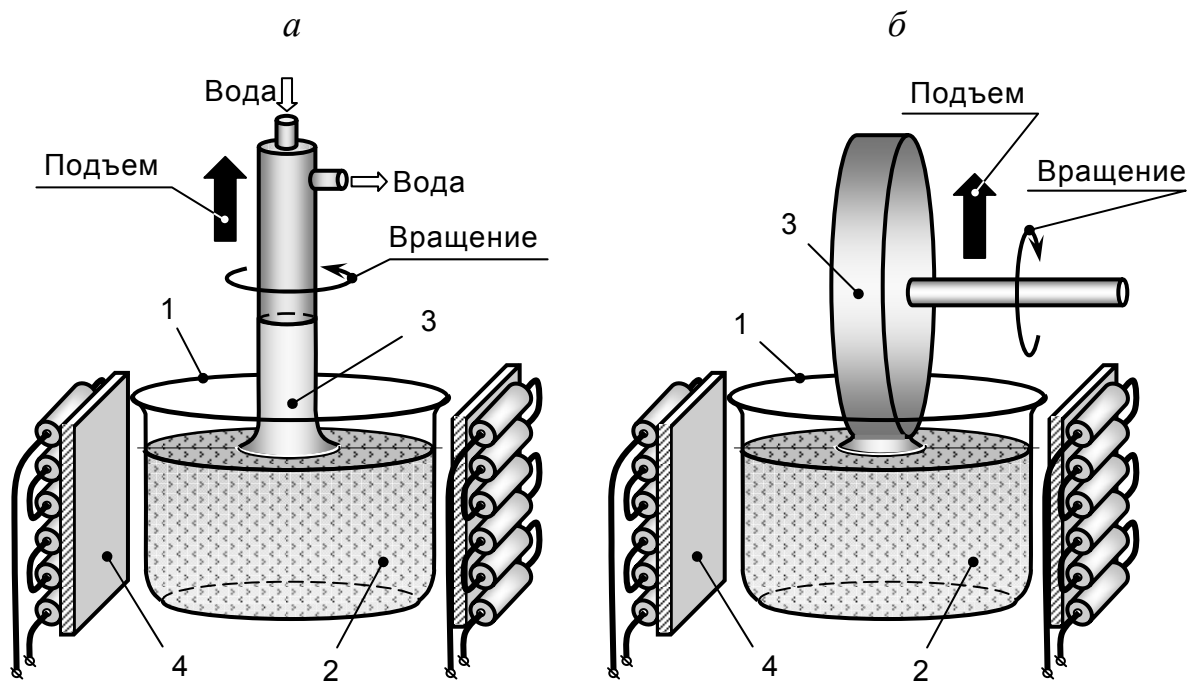


Рис. 1.4. Схема установки для выращивания кристаллов в форме стержней (а) или дисков (б) методом Чохральского: 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – кристалл; 4 – нагреватель [1.36]

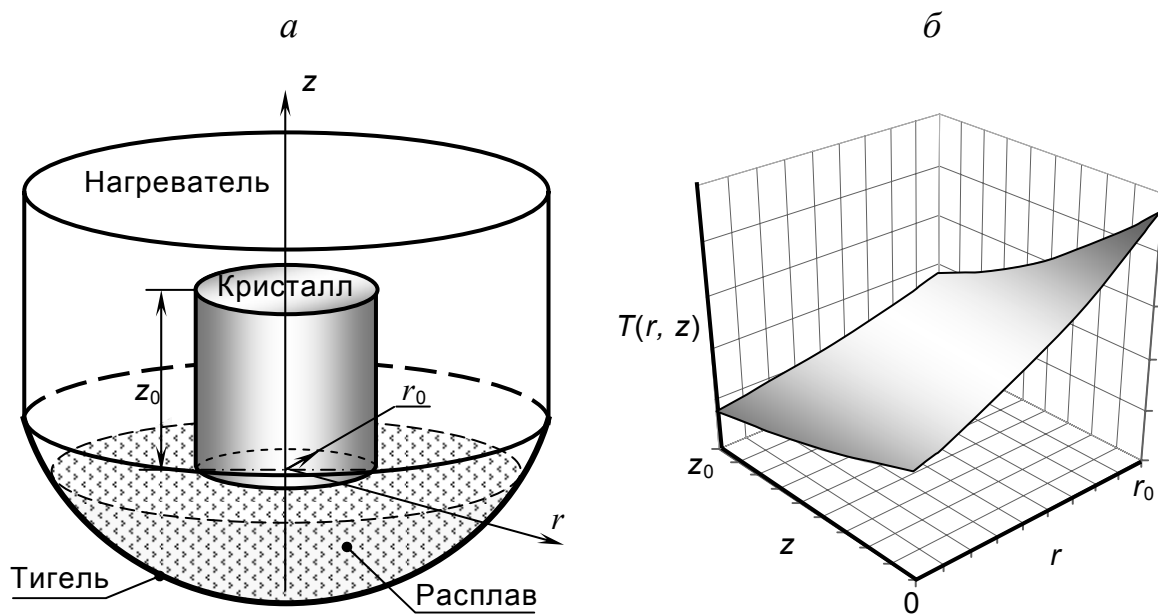


Рис. 1.5. Схема для расчета распределения температур в кристалле при выращивании по методу Чохральского (а), результаты расчета (б)

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $T = T(r, z)$  – температура кристалла в точке  $(r, z)$ ;  $c$  – удельная теплоемкость;  $\rho$  – плотность кристалла;  $w$  – скорость роста.

Граничные условия к уравнению (1.13) в соответствии с рис. 1.5 записываются следующим образом:

– на границе раздела кристалл – расплав

$$T|_{z=0} = T_{\text{пл}}, \quad (1.14)$$

где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления (кристаллизации);

– на оси симметрии

$$\partial T / \partial r|_{r=0} = 0; \quad (1.15)$$

– на боковой поверхности кристалла

$$\lambda(\partial T / \partial r)|_{\substack{r=r_0 \\ 0 \leq z \leq z_0}} = -\sum_i \varepsilon_{\text{кр}} \varepsilon_i \sigma_{\text{СБ}} (T^4 - T_i^4) + \alpha(T - T_3), \quad (1.16)$$

где  $i$  – индекс объекта теплообменного процесса (1 – расплав; 2 – тигель; 3 – атмосфера; 4 – нагреватель);  $\varepsilon_{\text{кр}}$  – степень черноты кристалла;  $\varepsilon_i$  – степень черноты объекта ( $\varepsilon_3 = 1$ );  $\sigma_{\text{СБ}}$  – постоянная *Стефана–Больцмана*;  $\alpha$  – коэффициент теплопроводности воздуха;  $T_i$  – температура объекта. Первый член в правой части уравнения (1.16) связан с излучательным теплообменом, второй член – с теплоотдачей конвекцией;

– на верхней торцевой части кристалла

$$\lambda(\partial T / \partial r)|_{\substack{z=z_0 \\ 0 \leq r \leq r_0}} = -\sum_i \varepsilon_{\text{кр}} \varepsilon_i \sigma_{\text{СБ}} (T^4 - T_i^4) + \alpha(T - T_3), \quad (1.17)$$

где  $i = 3, 4$  – в отличие от случая теплообмена через боковую поверхность (формула (1.16)) в теплообмене через верхний торец кристалла принимают участие только атмосфера и нагреватель;

– на стенке тигля

$$T = T_{\text{т}}, \quad (1.18)$$

где  $T_{\text{т}}$  – температура тигля.

Решение уравнения (1.13) с граничными условиями (1.14)–(1.18) можно найти численными методами, если предположить, что темпера-

тура на боковой поверхности кристалла изменяется линейно. Возможно решение уравнения (1.13) и для нелинейной зависимости  $T(z)$ . Распределение температурного поля  $T(r, z)$  при этом близко к распределению в случае линейных граничных условий. Качественно вид функции  $T(r, z)$  показан на рис. 1.5, б.

### 1.2.3. Метод Добржанского

Для выращивания кристаллов с малой плотностью дислокаций Добржанским был разработан метод ступенчатого роста (рис. 1.6), называемый также методом пережима (или перетяжек). В этом способе затравка с выращиваемым кристаллом периодически поднимается и рост идет ступенчато: при каждом очередном погружении происходит кристаллизация расплава на образце как на затравке. Основанием при разработке этого метода послужили следующие соображения. При выращивании кристалла из расплава в растущий кристалл переходят дислокации, существующие в затравке. Дислокационные линии распространяются во все стороны и заканчиваются на боковой поверхности кристалла. При каждом подъеме с расплавом будет соприкасаться нижняя

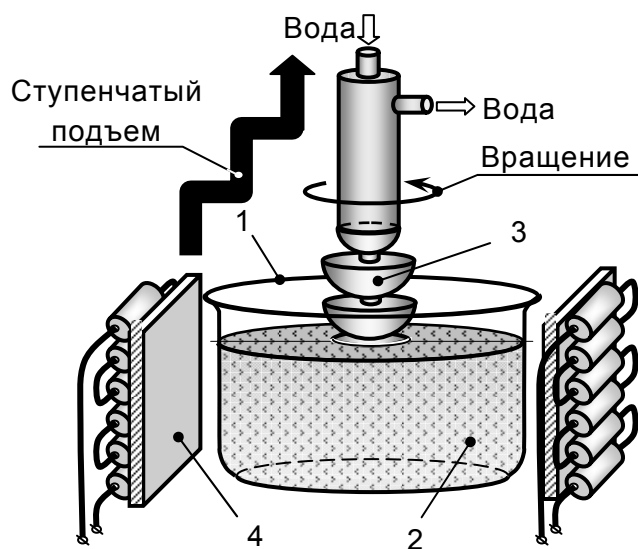


Рис. 1.6. Схема установки для выращивания кристаллов методом Добржанского: 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – кристалл; 4 – нагреватель



часть кристалла с меньшим числом дислокационных линий, поэтому при последующем погружении в кристалл перейдет меньшее количество дислокаций. Таким методом были выращены, в частности, кристаллы кремния высокого качества.

#### 1.2.4. Метод Степанова

Для получения профильных кристаллов на базе метода *Чохральского* Степановым был предложен метод, сущность которого заключается в том, что расплав вытягивают через отверстие заданного профиля в специальной плавающей на поверхности пластине, называемой фильерой или формообразователем (рис. 1.7, а). За счет присутствия фильеры нужный профиль будущего кристалла формируется еще в жидкой фазе. Форма вытягиваемого расплава стабилизируется за счет капиллярных сил и удерживается таковой до полной кристаллизации вещества. В результате, используя различные виды формообразователей, можно получать кристаллы различного профиля: стержни, трубки, пластины и др. (рис. 1.7, б).

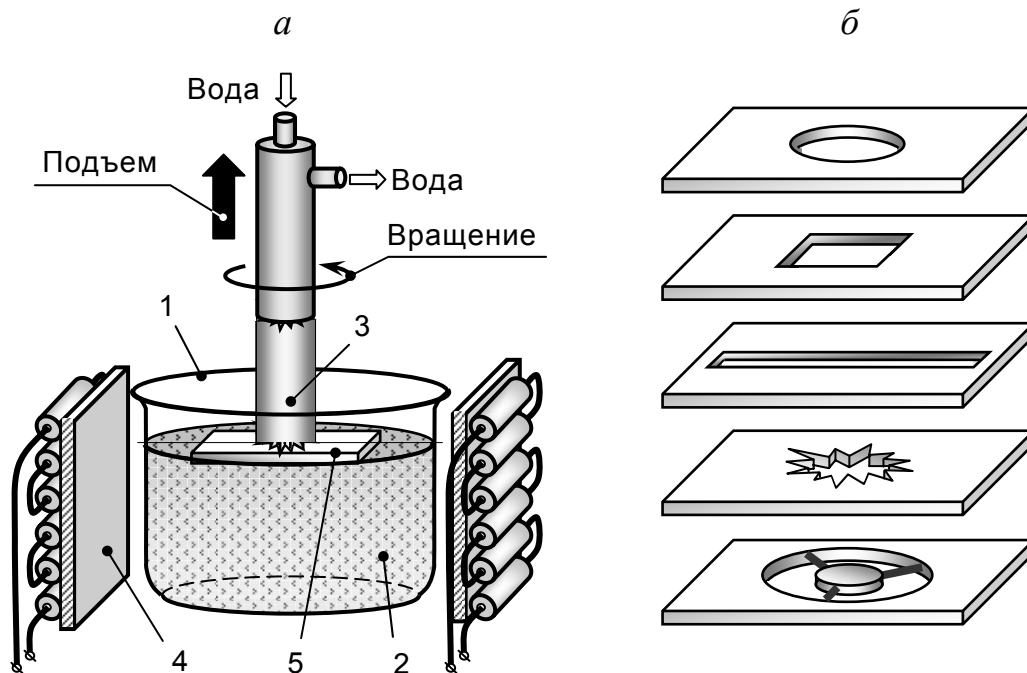


Рис. 1.7. Схема установки для выращивания кристаллов методом *Степанова* (а) и фильеры различного профиля (б): 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – кристалл

Из всех рассмотренных выше методов выращивания кристаллов из расплава в случае гидрида и дейтерида лития в Уральском государственном техническом университете использовались два основных метода : Бриджмена-Стокбаргера и Чохральского. В настоящей главе будет рассмотрен только метод Бриджмена-Стокбаргера. Выращивание кристаллов гидрида и дейтерида лития методом Чохральского будет описано в главе 2. Там же будут приведены результаты всестороннего сравнительного анализа кристаллов LiH и LiD, в частности, сравнительные характеристики качества кристаллов, получаемых этими двумя методами.

### 1.3. Выращивание кристаллов LiH и LiD методом *Бриджмена–Стокбаргера*

Многолетняя с конца 50-х годов практика выращивания кристаллов гидрида лития в СССР (УПИ им. С.М. Кирова, ныне УрФУ) и в США (Лос-Аламосская национальная лаборатория), а в конце 70-х годов и во Франции показала, что для синтеза и выращивания кристаллов гидрида лития пригоден только лишь ограниченный ряд приведенных выше методов выращивания кристаллов - методов выращивания *из расплава*. Способы выращивания кристаллов LiH и LiD методами *Бриджмена-Стокбаргера* (с конца 50-х годов) и *Чохральского* (в начале 80-х годов) были разработаны и реализованы на кафедре экспериментальной физики УрФУ. В настоящем же разделе будет кратко описан способ получения кристаллов LiH и LiD методом *Бриджмена-Стокбаргера*, в рамках которого, легко достигается симметричность выращиваемых кристаллов и однородность условий роста.

При использовании установки Бриджимена–Стокбаргера (рис.1.8) тигель с расплавом или расплав в запаянной ампуле 3 помещают на дно реактора 4 и опускают из горячей зоны печи со скоростью 3-5 мм/ч через сравнительно холодную диафрагму 10 в холодную зону. Верхняя часть реактора закрывалась фланцем 5 с вакуумным уплотнением 6, охлаждаемым водяной рубашкой 7.

Реактор снабжен вакуумным краном 8, который связан с вакуумно-распределительной системой. Давление водорода в реакторе (до 8-10 атм) контролировалось манометром 9. Процесс плавления и гидрирова-

ния металлического лития осуществлялся в электропечи. Нагревательный элемент состоял из алуноводной трубы 1 с намотанной на нее спиралью из нихромовой проволоки. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой 2 и автоматически поддерживалась в заданных пределах. Размеры кристаллов при этом определяются только размерами тигля и установки. Перед процедурой выращивания тигель тщательно полировался, что позволяло по окончании процедуры легко извлекать полученные кристаллы из тигля.

Для выращивания совершенных кристаллов в первую очередь нужна высокая очистка исходных веществ (металлического лития и водорода). Так как использовался технический водород, то он проходил тщательную очистку. Для этой цели был использован титановый геттер на основе титановой губки. Цикл очистки заключался в предварительном обезгаживании реактора с титановой губкой при  $T=1000^{\circ}\text{C}$  с вакуумной откачкой реактора до давления  $P=3\cdot 10^{-3}$  Торр. Затем при температуре реактора  $300-500^{\circ}\text{C}$  он заполнялся водородом, пропущенным через заполненную жидким азотом ловушку, до давления водорода  $P=1-2$  атм, которое поддерживалось постоянным. При этих условиях идет реакция образования гидрида титана  $\text{TiH}_4$ , оксидов и нитридов титана. Так как в силу этого давление водорода в геттере будет падать, требуется добавлять водород в геттер. При взаимодействии титана с кислородом образуются окислы титана. Упругость паров диссоциации окислов титана составляет при  $1000^{\circ}\text{C}$  величину  $P=10-25$  Торр.  $\text{TiN}$  является исключительно устойчивым соединением. Температура начала заметного испарения  $\text{TiN}$  в вакууме  $\approx 1450^{\circ}\text{C}$ . По этой причине при последующем нагреве геттера до температур  $800-900^{\circ}\text{C}$  из объема титановой губки при нагревании выделяется только чистый водород. Для механической очистки технического водорода перед геттером дополнительно ставились цеолитовый фильтр и фильтр из ткани Петрянова.

В качестве исходного сырья применялся очищенный методом вакуумной дистилляции металлический литий, полученный из Института химии и технологии редких элементов Кольского филиала РАН (г. Кандалакша) (табл. 1.2).

Все процессы, связанные с загрузкой и разгрузкой реактора для роста кристаллов, велись в специальном боксе, заполненном очищенным сухим аргоном. Очистка аргона проводилась пропусканием его че-

рез холодную ловушку с жидким азотом, а затем через циркониевую стружку, нагретую до температуры 550 °С.

Перед опытом тигель и реактор тщательно промывались 5% раствором соляной кислоты, отмывались водой, спиртом и осушались эфиром. Затем порожний тигель загружался в реактор, который подключался к вакуумной системе и при вакуумной откачке выдерживался 1–2 часа при температуре 250 °С. После остывания реактор без разгерметизации через шлюз–переходник аргонового бокса загружался в этот бокс. В боксе реактор вскрывался, в тигель заливался расплавленный литий, после чего реактор вакуумно–плотно закрывался, через шлюз–переходник извлекался из аргонового бокса и подсоединялся к вакуумно–распределительной системе установки по росту кристаллов.

Таблица 1.2

Содержание примесей в исходном металлическом литии

| Примесь              | Na                  | K                 | Fe                | Ni                | Cu                | Ca                | Mg                |
|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Концентрация, мас. % | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ |

Гидрирование и рост монокристаллов LiH происходили, как отмечалось выше, в тигле, изготовленном из стали марки НС или железа «Армко». Тигель помещался в реактор, также выполненный из стали марки «НС» или железа «Армко», снабженный фланцами с вакуумным уплотнением. Реактор подвешивался на гибком тросе, уравнивался противовесом. Движение реактора осуществлялось однофазным двигателем со скоростью, которую можно было варьировать. Для отключения реактора от системы подачи водорода после окончания процесса гидрирования в реакторе имелся вакуумный кран. Конус на другом конце реактора служил для закрепления тигля на дне реактора в вертикальном положении. Здесь отметим, что в УрФУ существуют несколько вариантов установок для роста кристаллов этим методом – помимо установки, описанной выше, реализован вариант, когда сам реактор неподвижен, остается подсоединенным к вакуумно–распределительной системе, а перемещается сама печь.

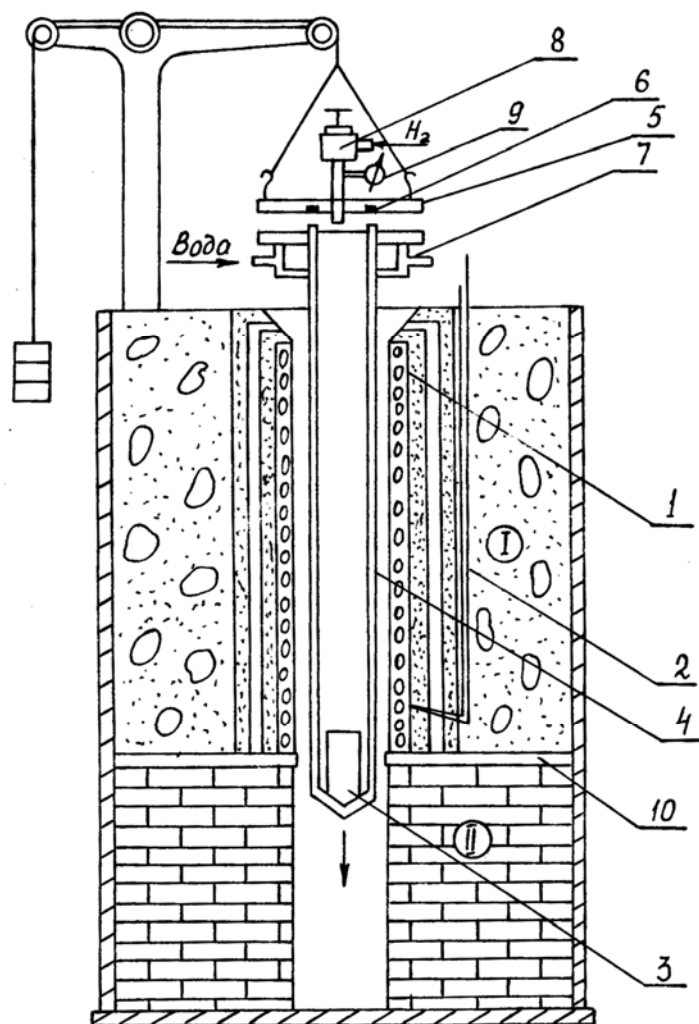


Рис. 1.8. Установка для выращивания монокристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера

Рост кристаллов происходил, если были достаточно хорошо подобраны условия для осуществления фазового перехода расплав-кристалл. Большое значение при этом имеет поддержание резкого градиента температуры. Это осуществлялось использованием металлической диафрагмы. В радиальном направлении температурный градиент был незначителен, что достигалось минимальным зазором реактор-нагреватель. В осевом направлении необходимо также было достигнуть наименьшего температурного градиента, так как известно, что наиболее благоприятным условием для роста кристалла является хороший отвод тепла, выделяющегося в процессе кристаллизации в осевом направлении снизу вверх. Градиент возникает при равномерной намотке нагре-

вателя за счет различных условий теплообмена для центральной и периферийных частей. Удовлетворительное распределение было получено при неравномерной плотности намотки нихрома по длине нагревателя печи как 2:1:2.

Трубка с нагревателем помещалась в асбестовый кожух, изолировалась слюдой, асбоцементом и закреплялась в металлическом стакане, который служил для центровки нагревателя по отверстию диафрагмы. Остальной объем печи термоизолировался шамотом и асбестом.

Перед процессом выращивания проводилась высокотемпературная дегазация реактора ( $t=750^{\circ}\text{C}$ ,  $P=10^{-3}$  Торр) в течение двух часов. Затем реактор медленно наполнялся водородом до давления  $P=1-2$  атм, при этом шел активный процесс гидрирования лития. Гидрирование происходит в течение 1-1,5 часа. Для того чтобы давление водорода или дейтерия в процессе гидрирования, который происходит очень активно, не падало, применяют специальный капиллярный натекаль с манометрическим контролем и поддерживают давление водорода или дейтерия 1,8-2,1 атм. При большем давлении происходит вскипание и пролив продукта. Конец реакции гидрирования через 1-1,5 часа определяют с помощью манометра по моменту, начиная с которого литий перестает поглощать водород или дейтерий. По окончании процесса гидрирования в нем устанавливалось давление 2-4 атм., реактор отключался от вакуумно-распределительной системы и устанавливался в печи так, чтобы нижний конус реактора располагался на расстоянии  $\approx 30$  мм выше диафрагмы.

Дальнейший режим выращивания монокристаллов LiH подбирался экспериментально и поддерживался в следующих пределах: температура расплава –  $720-750^{\circ}\text{C}$ , скорость перемещения реактора из горячей зоны печи в холодную через диафрагму – 3-4 мм/ч. При этом время процесса выращивания зависит от количества загружаемого в тигель лития и в среднем составляет 30–40 часов. По окончании протяжки реактора он медленно охлаждался до комнатной температуры.

Полученные монокристаллы повторяли форму тигля, легко скалывались по плоскости (100) до минимальной толщины 0,10 мм. По цвету монокристаллы LiH получались светло-голубыми, что объясняется избытком лития, прозрачными до глубины 8–10 мм, но слегка мутноватыми. (Более подробное исследование качества кристаллов гидрида ли-

тия, полученных методом *Бриджмена–Стокбаргера*, будет проведено в главе 2 в сравнении с качеством кристаллов, выращенных методом *Чохральского*).

Последующий отжиг в атмосфере водорода при давлении 3-8 атм и температуре 550°C позволял получать прозрачные бесцветные кристаллы LiH. Время отжига зависит от толщины отжигаемого кристалла и подбирается экспериментально. Так, для кристалла толщиной 10 мм время отжига составляло порядка суток.

Легированные монокристаллы гидрида или дейтерида лития, смешанные кристаллы  $\text{LiH}_x\text{--LiD}_{1-x}$  выращивались на этих же установках, при этом примесь вводилась в расплав лития во время его заливки в тигель в аргоновом боксе.

Определение стехиометрического состава гидрида лития основывалось на гидролизе гидрида лития по реакции  $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$ . Количество образующейся щелочи определялось титрованием при одновременном измерении объема выделившегося водорода, такие измерения проводились как на свежевывращенных образцах, так и на дополнительно отожженных в водороде монокристаллах гидрида лития. Большинство полученных кристаллов содержало избыток лития.

Ряд способов получения кристаллов гидрида и дейтерида лития был разработан на уровне изобретений (см. главу 7). Следует отметить, что методики синтеза и выращивания LiH постоянно совершенствовались и модифицировались, в частности, в зависимости от активирующих добавок и от требуемого качества кристаллов. Так, для эффективного перемешивания расплава с целью более полного гидрирования и равномерного распределения примеси была разработана на уровне изобретения методика с применением ультразвукового генератора [1.44].

## Глава 2

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ LiH и LiD ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

#### 2.1. Установка для выращивания кристаллов методом *Чохральского*

Конструкция установки для выращивания монокристаллов дейтерида (гидрида) лития методом *Чохральского* определялась в первую очередь физико-химическими свойствами синтезируемых веществ, результатами анализа конструкций описанных в литературе установок для выращивания аналогичных кристаллов, таких, например, как ЩГК. Установка проектировалась и изготовлялась с максимальным использованием унифицированных узлов, выпускаемых промышленностью, с учетом опыта выращивания монокристаллов по методу *Бриджмена–Стокбаргера* на кафедре экспериментальной физики УПИ им. С. М. Кирова (ныне УрФУ) [2.1, 2.2].

Общий вид установки приведен на рис. 2.1. Она состоит из следующих основных узлов:

- рабочей камеры с узлом нагрева и блоком высокоточного регулирования и контроля температуры;
- вакуумно-распределительной системы и системы очистки и запуска газа;
- механизма прецизионного вытягивания и вращения штока кристаллодержателя;
- системы электропитания и электроблокировки механизма вытягивания и вращения;
- электромеханической системы подъема и опускания крышки рабочей камеры;
- системы охлаждения и замкнутого водооборота.

Два первых узла являются наиболее важными и специфичными в сравнении с известными узлами установок для выращивания монокристаллов других классов по методам *Киропулоса* и *Чохральского* вследствие ряда особенностей выращивания монокристаллов LiH – это







и предварительное вакуумирование ( $4 \cdot 10^{-3}$  Па), и повышенное давление дейтерия (водорода) (порядка 1 МПа), и учет того, что процесс гидрирования сопровождается большим выделением тепла ( $\sim 22$  ккал/моль) и, наконец, учет высокой химической активности лития и дейтерия (водорода) по отношению ко многим конструкционным материалам.

### *2.1.1. Ростовая камера, узел нагрева и блок высокоточного регулирования и контроля температуры*

Схема ростовой камеры приведена на рис. 2.4. Герметичная ростовая камера (1) диаметром 360 и высотой 450 мм (по внутреннему размеру) содержит тигель (9) и нагревательный элемент (10), укрепленный на тоководах (11). К ростовой камере пристыкованы узлы электропитания, вакуумно-распределительной и системы подъемного механизма. Камера и тоководы выполнены из нержавеющей стали и охлаждаются водой.

Через верх цилиндрической камеры вакуумно-плотно введен штوك (16) кристаллодержателя (15), который может совершать вращательное и поступательное движение (вверх, вниз) с различными скоростями, задаваемыми узлом вращения. Загрузка контейнера Li или LiH осуществляется при подъеме верхней крышки (2) с помощью электромеханического червячного подъемника.

В ростовой камере без разгерметизации производится дейтерирование (гидрирование) лития, выращивание монокристаллов дейтерида (гидрида) лития и их отжиг. Верхняя часть камеры закрывается крышкой (2) с вакуумным уплотнением (3). Для предотвращения нагрева камеры в процессе выращивания предусмотрено охлаждение крышки и корпуса камеры водой, для чего используется водяная рубашка (4). Камера имеет выводы для откачки (5), напуска газов (6), аварийного клапана (7), контролирующих и регулирующих температуру расплава (19) термопар (8). Синтез дейтерида (гидрида) лития происходит в тигле (9) диаметром ПО мм, вокруг которого расположен омический нагреватель из нержавеющей стали (10). Подвод напряжения к нагревателю осуществляется через охлаждаемые водой тоководы (11).

Для предотвращения рассеяния тепла тигель окружен тепловыми экранами (12), стоящими на подставке (13). Рост кристаллов происходит на заправке, помещенной в кристаллодержатель (15), закрепленный

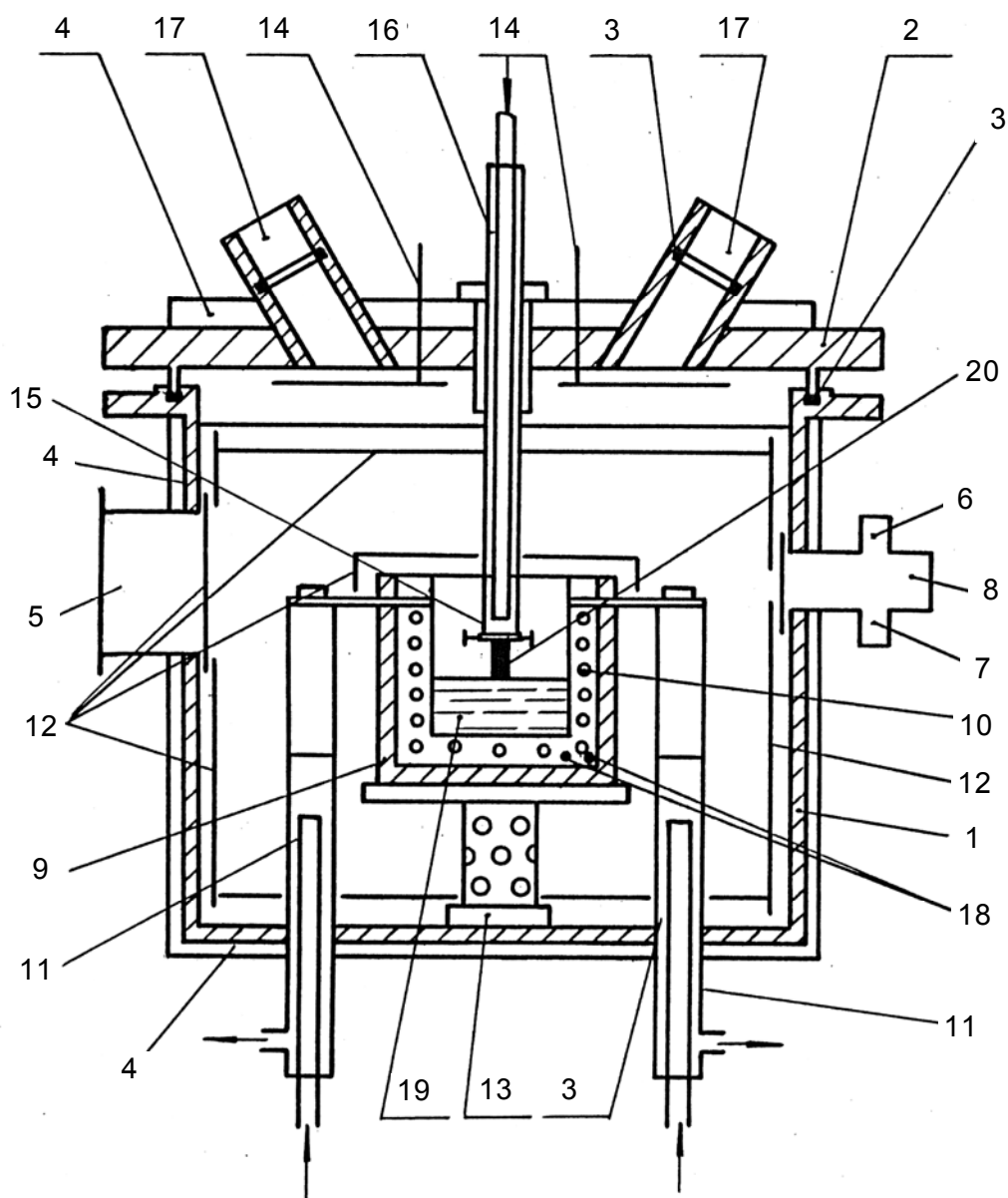


Рис. 2.4. Схема ростовой камеры установки для выращивания LiH:  
 1 – ростовая камера; 2 – крышка камеры; 3 – вакуумные уплотнители;  
 4 – водяные рубашки, водяное охлаждение; 5 – вывод для подключения  
 вакуумного агрегата; 6 – вывод для напуска газов; 7 – вывод  
 для аварийного клапана; 8 – вывод для термопар; 9 – тигель;  
 10 – нагревательный элемент; 11 – токовводы; 12 – тепловые краны;  
 13 – подставка; 14 – шторы; 15 – кристаллодержатели; 16 – шток;  
 17 – смотровые окна; 18 – термопары; 19 – расплав; 20 – кристалл

на штоке (16) и охлаждаемый водой. Визуальный контроль за процессом выращивания и подсветка внутреннего пространства осуществляется через смотровые окна (17), вакуумно-плотно размещенные в крышке

камеры (2) и позволяющие по окончании наблюдения закрывать их шторками из нержавеющей стали (14) с внутренней стороны камеры. Температура расплава контролируется и поддерживается с помощью двух термопар (18). Регулирование температуры расплава в тигле осуществляется прибором ВРТ-2 (платино-родиевая термопара) с точностью  $\pm 0,5$  К по необходимому закону регулирования (пропорциональному, пропорционально-интегральному, пропорционально-интегрально-дифференциальному). Температура расплава дополнительно контролируется термопарой хромель-алюмель.

Верхняя крышка ростовой камеры вместе с узлом вытягивания и вращения с помощью электромеханической системы может подниматься на высоту 500 мм над ростовой камерой и отводиться в сторону, что делает более свободным доступ для работы в камере. Узлы подъема и опускания штока кристаллодержателя и крышки с механизмом вытягивания и вращения снабжены концевыми выключателями, которые автоматически останавливают исполнительные двигатели в крайних положениях. Скорость протекания воды и соответственно температуру верхнего и нижнего фланца, камеры, токовводов, штока кристаллодержателя и общий ток воды можно изменять и регулировать независимо. По оси цилиндра на стойке закреплен тигель из нержавеющей стали диаметром до 110 мм и высотой 100 мм с толщиной стенок 3 мм, вокруг которого размещен нагревательный элемент из нержавеющей стали. Рабочая камера, токовводы, шток кристаллодержателя, фланцы, водяные рубашки изготовлены из нержавеющей стали. Перпендикулярно оси цилиндрической камеры вакуумно-плотно введен (вварен) патрубок диаметром 250 мм, к которому через фланцы подсоединены вакуумный агрегат ВА-05-ЧПР. С противоположной стороны к камере подключена система очистки и напуска газа, а также вакуумно-плотный ввод двух термопар и аварийный клапан сброса давления.

### ***2.1.2. Вакуумно-распределительная система и система очистки и напуска газов***

Вакуумирование объема ростовой камеры и поддержание необходимого давления дейтерия (водорода) в процессе выращивания про-

водится с помощью вакуумно-распределительной системы и системы очистки и напуска газа (рис. 2.5).

Вакуумная система состоит из агрегата высокого вакуума, насоса предварительного разряжения 2НВР-5Д, вакуумного переключателя, ростовой камеры, трубопроводов, датчиков вакуумметров ПМТ-2 и ПМИ-2. Она позволяет через систему кранов откачивать ростовую камеру, трубопроводы, ловушки, систему наполнения и очистки газов до  $4 \cdot 10^{-3}$  Па, разъединять ростовую камеру от вакуумного агрегата и датчиков контроля вакуума.

Первичная откачка ростовой камеры (1) производится форвакуумным насосом типа 2НВР-5Д (2) до значения  $\sim 1 \cdot 10^{-1}$  Па. Последующая откачка ведется с помощью диффузионного насоса Н-5С-М1 (3), входящего в состав вакуумного агрегата ВА-05-4ПР, до значения  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  Па. Измерение вакуума осуществляется с помощью преобразователей ПМТ-2 и ПМИ-2 (8) в комплекте с ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2. Для создания безмасляного вакуума и вымораживания влаги в вакуумном тракте и трубопроводах напуска газов используются ловушки с жидким азотом (12).

Система очистки и напуска газов состоит из трубопровода, соединенного с ростовой камерой, клапана аварийного сброса давлений, манометров, азотной ловушки, игольчатых кранов для напуска дейтерия (водорода), аргона, переключаемых в необходимой последовательности. Система очистки позволяет поддерживать в камере давление газа, заполнять камеру газом и осуществлять его дозированную подачу.

Давление газов в трубопроводах и ростовой камере контролируется с помощью манометров (13). В целях повышения безопасности при эксплуатации установки предусмотрен клапан аварийного сброса давления, установленный на давление на  $\sim 5 \cdot 10^5$  Па (14). Дейтерий (водород) очищается с помощью титанового геттера (16) и азотной ловушки (12). Вакуумно-распределительная система позволяет заполнять ростовую камеру одновременно различными газами (D, H, Ar) и поочередно.

Описанная выше компоновка узлов установки позволяет осуществлять разнообразные режимы при росте монокристаллов как за счет изменения градиентов температуры в расплаве и кристалле, изменения теплоотвода через затравку, так и за счет изменения скоростей

вытягивания штока кристаллодержателя (до 22 мм/ч) и вращения (до 16 об/мин).

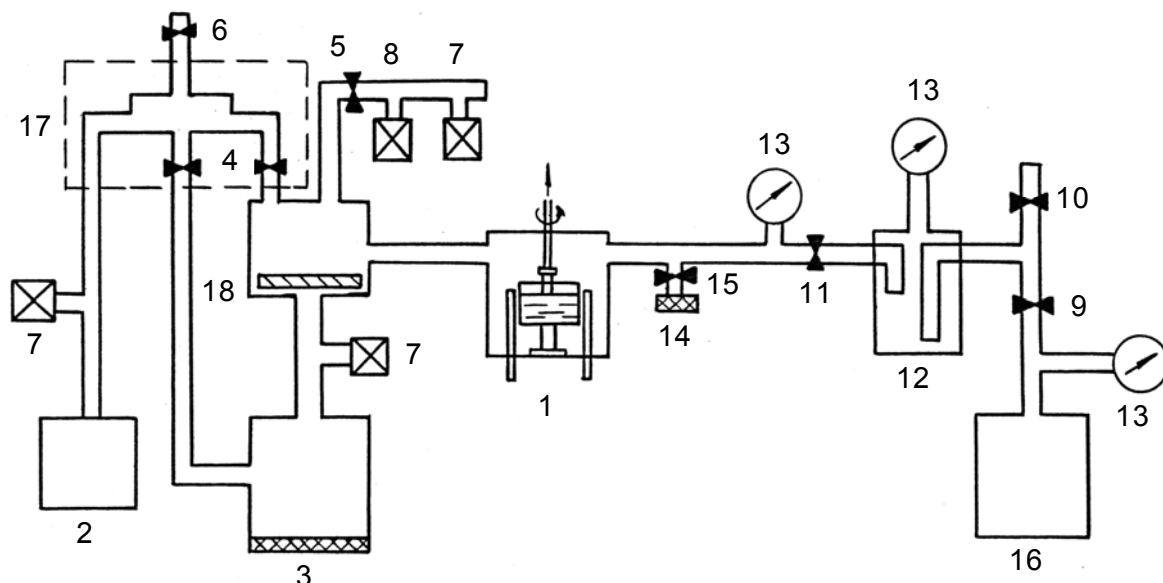


Рис. 2.5. Схема вакуумно-распределительной системы, системы очистки и напуска газов [2.2]: 1 – ростовая камера; 2 – форвакуумный насос; 3 – диффузионный насос; 4,5 – вакуумные краны; 6 – натекатель воды; 7 – лампа ПМИ-2; 8 – лампа ПМТ-2; 9,10,11 – игольчатые краны; 12 – азотная ловушка; 13 – манометры; 14 – аварийный клапан; 15 – кран клапана; 16 – титановый геттер; 17 – вакуумный переключатель; 18 – вакуумный затвор

### 2.1.3. Методика приготовления расплава и выращивания монокристаллов дейтерида (гидрида) лития

В качестве исходного сырья для выращивания дейтерида (гидрида) лития используются газообразный водород или дейтерий и металлический литий. Водород перед подачей в ростовую камеру установки предварительно очищают от газообразных примесей и воды с помощью титанового геттера и азотной ловушки. Цикл очистки дейтерия (водорода) от газовых примесей заключается в заполнении дейтерием (водородом) титанового геттера при температуре 300 – 400 °С. При этих условиях идет реакция образования гидрида титана, последующая дегидрация которого наступает при температуре 800 – 850 °С. В диапазоне

температур 300 – 400 °С титан активно связывает водяные пары. При температуре 800 °С происходит интенсивное взаимодействие титана с азотом, в результате чего образуется устойчивое соединение – нитрид титана (TiN). При взаимодействии титана с кислородом образуется прочное тугоплавкое соединение – оксид титана (TiO<sub>2</sub>).

Литий чистотой 99,96 мол. % дополнительно подвергался очистке методом вакуумной дистилляции. Суммарное количество неконтролируемых примесей составляло 10<sup>-3</sup> мол. %. Так как поверхность металлического лития на воздухе быстро покрывается пленкой из продуктов коррозии, операции по загрузке лития в контейнер производились в боксе, заполненном очищенным аргоном.

Перед выращиванием ростовую камеру и тигель подвергали тщательной механической обработке, промывали ацетоном и спиртом, затем производилась их дегазация при температуре 100 – 200 °С.

Синтез дейтерида (гидрида) лития и процесс выращивания монокристаллов проводили в следующем порядке:

- вакууммировали объем ростовой камеры до давления  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  Па в течение часа при температуре 100 – 200 °С;
- напускали в объем камеры осушенный аргон до атмосферного давления;
- устанавливали загруженный литием тигель в ростовую камеру и затравку в кристаллодержатель;
- откачивали и обезгаживали при температуре 100 – 200 °С рабочий объем;
- напускали очищенный дейтерий (водород) в камеру до давления  $(3 - 4) \cdot 10^5$  Па;
- постепенно увеличивая температуру тигля до температуры синтеза, дейтерировали (гидрировали) литий до момента прекращения поглощения дейтерия (водорода);
- устанавливали избыточное давление дейтерия (водорода) над расплавом  $(2 - 5) \cdot 10^5$  Па;
- опускали затравку в расплав и включали механизм вытяжки и вращения (процесс роста прекращается с помощью концевого выключателя при достижении штоком кристаллодержателя предельно верхнего положения или по желанию экспериментатора);



- после окончания процесса роста рабочую камеру охлаждали вместе с выращенным кристаллом до температуры 450 – 500 °С; при этой температуре происходил отжиг в течение 10 – 12 ч, в результате чего улучшался стехиометрический состав кристалла;
- камеру охлаждали до 50 – 60 °С, снижали давление дейтерия (водорода) до атмосферного и извлекали монокристалл.

Продолжительность всего процесса роста определялась целями эксперимента и составляла от нескольких часов до нескольких суток [2.1, 2.2]. Следует отметить, что начальная стадия дейтерирования (гидрирования) очень опасна из-за экзотермического процесса взаимодействия лития с дейтерием (водородом), которое может привести к недопустимо высокому разогреву тигля, бурлению, выплескиванию расплава, порче элементов конструкции, замыканию элементов силовой цепи. Указанные моменты требуют от экспериментатора большой осмотрительности и внимательности на протяжении всего эксперимента.

## 2.2. Выбор оптимальных условий и режимов выращивания

Температура расплава в процессе выращивания кристаллов методом *Чохральского* может изменяться в достаточно широких пределах. Это объясняется тем, что величина переохлаждения расплава перед фронтом кристаллизации определяет скорость роста кристалла [2.3]. Величина переохлаждения зависит от градиентов температур в расплаве и величины теплоотвода через затравку. Таким образом можно обеспечить одну и ту же скорость роста кристалла при разных температурах расплава.

Высокие переохлаждения в общем случае не способствуют получению качественных кристаллов, так как значительные отклонения от равновесных условий могут приводить к образованию в кристалле неравновесных дефектов (дислокаций, границ блоков, гетерофазных включений и др.). Однако при росте совершенного бездислокационного кристалла такие отклонения возможны, поскольку они определяются не величиной переохлаждения расплава ( $\Delta T$ ), а его различием вдоль фронта кристаллизации [2.3]. Обеспечить постоянство  $\Delta T$  вдоль фронта

кристаллизации сложно, т. к. на процесс роста могут накладываться случайные возмущения – колебания температуры расплава, механическая вибрация установки, возможно влияние неконтролируемых примесей и другие факторы.

Главной причиной колебаний  $\Delta T$  является изменение градиентов температуры в растущем кристалле за счет увеличения массы и объема слитка [2.3]. Поэтому при выращивании кристаллов LiH не стремились к достижению высоких переохлаждений расплава и работали вблизи температуры плавления соединения ( $\sim 964$  K). Температура расплава в проводимых экспериментах в нижней части тигля находилась в пределах 983 – 1063 K.

Перед опусканием затравки в расплав ее выдерживали около 10 мин непосредственно над его поверхностью для прогрева. После погружения затравки в расплав требуется дополнительная корректировка его температуры, поскольку затравка может оплавиться или на ней может образоваться поликристаллическая буля. Оптимальной оказывается температура, при которой сечение затравки незначительно уменьшается.

Для вывода на поверхность возможных дислокаций, «прорастающих» из затравки или возникающих в момент касания ее с расплавом («тепловой удар»), использовался известный метод формирования тонкой перетяжки [2.3] диаметром 1 – 3 мм. В дальнейшем диаметр кристалла плавно увеличивали и доводили до нужного размера, в противном случае резкие изменения диаметра приводят к возникновению локальных напряжений в кристалле и, как следствие, к образованию дислокаций [2.4].

Существенным параметром, влияющим на качество кристалла, является скорость роста. Опыт выращивания кристаллов LiH, LiD методом *Стокбаргера* показал, что оптимальны скорости роста 1 – 4 мм/ч. Такие ограничения связаны с конструктивными особенностями установок *Бриджмена–Стокбаргера*, где нет возможности независимого изменения градиентов температуры, теплоотвода и температуры расплава.

В работе [2.5] исследовалось получение кристаллов LiH методом *Чохральского*. Выращивание велось на скоростях вытягивания от 4 до 20 мм/ч. Однако каких-либо данных о зависимости качества кристаллов от скорости выращивания не приведено. Низкие скорости вытягивания не всегда обеспечивают повышенное качество кристаллов. На-

пример, исследование зависимости плотности дислокаций от скорости выращивания для кристаллов  $\text{CoSi}_2$  показало, что малые скорости роста (ниже 0,4 мм/мин) приводят к повышению плотности дислокаций за счет поперечной примесной слоистости [2.5]. Эти обстоятельства учитывались при оптимизации скоростей выращивания кристаллов LiH.

Проведенный цикл экспериментов с использованием скоростей вытягивания от 5 до 20 мм/ч показал, что нет каких-либо заметных отличий в качестве поверхности скола кристаллов LiD(H) по плоскости (100). На всех кристаллах поверхность скола была ровная с зеркальным отражением света. Отметим здесь, что такая же поверхность скола для кристаллов, полученных по методу *Бриджмена–Стокбаргера*, представлена хорошо видимой системой малоугловых границ. Это позволяет говорить о более высоком структурном совершенстве кристаллов LiD(H), получаемых методом *Чохральского*. Исследованный диапазон скоростей вытягивания использовался нами для выращивания кристаллов LiD(H) для оптических измерений.

Скорость вращения несущественно влияет на совершенство кристаллов. Но наличие вращения благоприятно сказывается на сглаживании температурных флуктуаций перед фронтом роста, равномерном распределении примеси (активатора) перед ним, удалении инородных частиц и газовых пузырьков, что предотвращает образование таких дефектов, как включения маточной среды, захват инородных частиц и др. [2.3].

В нашей установке использовались скорости вращения 1,6 – 23 об/мин. Легированные Ge, Sn, Pb, Bi, Sb кристаллы LiD(H) выращивались аналогичным образом, активатор в необходимой концентрации добавлялся в виде металлической стружки непосредственно в шихту (в металлический литий).

## 2.3. Процессы кристаллообразования в методе *Чохральского*

### 2.3.1. Механизмы роста и морфология кристаллов, выращенных из расплава

Рост кристалла происходит в результате присоединения к нему новых структурных единиц. Движущей силой этого процесса, в случае выращивания кристаллов из расплава является переохлаждение распла-

ва  $\Delta T$  перед фронтом кристаллизации [2.3]. Величина  $\Delta T$  определяется механизмом роста кристалла.

Механизм роста кристалла определяется как нормальный, если поверхность раздела фаз в системе «кристалл-расплав» под действием движущей силы процесса непрерывно смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке, и послойный – если он происходит в результате последовательного отложения слоев в момент тангенциального прохождения ступени на расстояние, равное высоте этой ступени [2.3]. Для реализации первого механизма не требуется наличия ступеней на межфазной поверхности, для второго – их образование связано либо с существованием винтовой дислокации, вектор *Бюргерса* которой имеет составляющую, перпендикулярную растущей поверхности, либо с появлением на этой поверхности устойчивых двумерных зародышей новых слоев.

Послойный механизм роста приводит к образованию плоскогранных участков на поверхности кристалла, находящейся в контакте с расплавом [2.3]. В результате действия нормального механизма роста образуются округлые формы кристаллов [2.6]. Ограниченные фронты кристаллизации обусловлены наличием так называемых сингулярных ориентаций, для которых угловая зависимость удельной свободной поверхностной энергии имеет клювообразный минимум [2.3]. Эта свободная поверхностная энергия складывается из энергий связей, которые принадлежат к периодическим цепям связи (ПЦС), пересекающим данную поверхность (грань). Для перемещения сингулярной поверхности требуется заметное переохлаждение  $\Delta T$ , так как только в этом случае обеспечивается необходимый при росте с заданной скоростью темп генерации ступеней.

Механизм роста в существенной степени определяется структурой межфазной границы. Рассмотрение характера этой границы обычно проводится с использованием модели *Косселя* [2.3], где под атомно-гладкой поверхностью понимают плоскость, выполненную практически укомплектованным (за исключением отдельных вакансий или адсорбированных атомов) атомным слоем. Если же в слое число свободных мест близко к числу хаотически расположенных адсорбированных атомов, поверхность является атомно-шероховатой. Нормальный механизм роста реализуется на атомно-шероховатой поверхности, послойный ме-

ханизм роста реализуется на атомно-гладкой поверхности. Для равновесной поверхности раздела фаз в системе «кристалл – расплав» возможен термодинамический анализ шероховатости, которая является настолько существенным фактором, определяющим механизм роста, что результаты ее расчета для равновесной поверхности могут быть использованы для обсуждения данных ростового эксперимента, проводимого в заведомо неравновесных условиях.

Кроме того, форма, которую кристалл принимает в процессе образования (форма роста), чувствительна к условиям кристаллизации так же, как морфология поверхности, и отражает механизм роста.

Из работы [2.3] следует, что скорость роста  $V$  есть функция от ориентации поверхности  $\rho = \operatorname{tg}\theta$ , где  $\theta$  – угол отклонения растущей поверхности от сингулярной грани. Вид этой функции приведен на рис. 2.6.

Стационарная форма роста определяется по правилу *Вульфа* [2.3] (точно так же как равновесная форма с помощью удельной поверхностной энергии) с помощью функции  $V(n)$ , где  $n$  – вектор нормали к растущей поверхности, который в свою очередь определен углами  $\phi_1, \phi_2$ , характеризующими наклон растущей поверхности к сингулярной грани.

Аналитически стационарная форма роста описывается огибающей семейства плоскостей, задаваемых уравнением [2.3]

$$(n, r) = V(n)t, \quad (2.1)$$

где  $t$  – время от момента зарождения кристалла. Уравнение огибающей семейства плоскостей может быть записано в виде

$$\frac{1}{R_1} \left( V + \frac{\partial^2 V}{\partial \phi_1^2} \right) + \frac{1}{R_2} \left( V + \frac{\partial^2 V}{\partial \phi_2^2} \right) = \text{const}, \quad (2.2)$$

где постоянная в правой части не зависит от координат, но пропорциональна времени. Для ориентаций, отвечающих сингулярным поверхностям, функция  $V(n)$  имеет острый минимум (см. рис. 2.6), где первые производные  $\partial V / \partial \phi_1, \partial V / \partial \phi_2$  разрывны, а вторые производные, входящие в (2.2), бесконечны. Следовательно, на участках поверхности кристалла с сингулярными ориентациями радиусы кривизны поверхности  $R_1$  и  $R_2$  также должны быть бесконечны. Последнее означает, что сингулярные поверхности должны быть представлены в габитусе кристалла

макроскопическими плоскими гранями. Превращение атомно-гладкой поверхности в шероховатую означает округление острого минимума зависимости  $V(n)$  (см. рис. 2.6, кривая 2). Округлому минимуму  $V(n)$  отвечают конечные вторые производные в (2.2) и, следовательно, конечные радиусы кривизны. Последнее означает, что атомно-шероховатые, нормально растущие поверхности представлены на кристалле округлыми участками. Это дает возможность судить об атомном механизме роста по его макроскопической форме. Этот вывод будет использован далее при анализе выращенных кристаллов.

Из геометрических построений огибающих *Вульфа* следует, что чем выше скорость роста грани или округлого участка, тем меньше должен быть размер ее на выращенном образце [2.3]. Различные методы теоретического анализа шероховатости межфазной границы предсказывают ее увеличение при повышении температуры. Для сравнения с экспериментом удобно использовать параметр  $\alpha$ , введенный *Джексоном* и определяемый выражением [2.3]

$$\alpha = \frac{\Delta H}{RT} \cdot \frac{\zeta}{z}, \quad (2.3)$$

где  $\Delta H$  – теплота плавления;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $z$  – координационное число атома;  $\zeta$  – (часть общего) число ближайших соседей атома в рассматриваемой плоскости. При выращивании из расплава механизм роста кристаллов, отражающийся в их морфологических особенностях и зависимости скорости роста от переохлаждения  $\Delta T$ , в существенной мере определяется величиной  $\alpha$ , которая пропорциональна энтропии плавления вещества. Можно считать достаточно надежно установленным [2.6], что критическое значение  $\alpha_{кр} \approx 2$ .

При росте из расплава веществ, для которых  $\alpha < 2$ , следует ожидать проявления нормального механизма роста, а при  $\alpha > 2$  – послойного. В работе [2.8] показано, что если энтропия плавления  $\Delta H/(kT) \geq 5$  – поверхность атомно-гладкая, а если  $\Delta H/(kT) \leq 2$  – шероховатая. В промежуточном интервале наблюдались и гладкие и шероховатые участки.

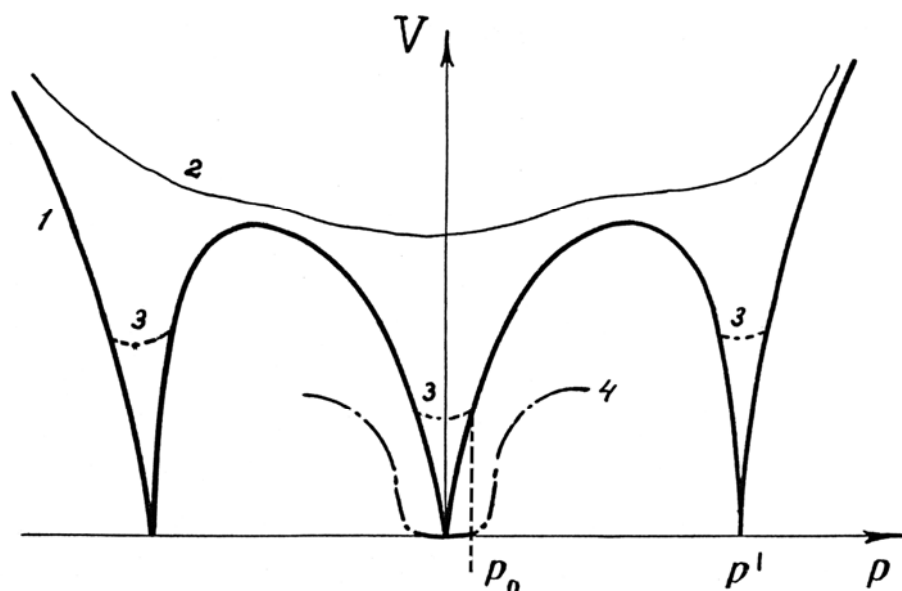


Рис. 2.6. Анизотропия скорости роста [2.7]: 1 – идеальный кристалл (последовательный рост  $\rho_0, \rho^1$ ); 2 – рост путём массового образования зародышей или близких к нормальному для любых ориентаций; 3 – кристалл с дислокациями; 4 – идеальный кристалл в присутствии примесей

### 2.3.2. Морфология и механизмы роста кристаллов LiH и LiD

Для исследования процессов кристаллообразования гидрида лития использовались затравки, ориентированные по кристаллографическим направлениям  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ . Формы роста полученных кристаллов представлены на рис. 2.2. Как видно из рис. 2.2, при вытягивании по направлению  $[100]$  внешняя поверхность имеет естественные внешние зеркальные грани. Их четыре в габитусе таких кристаллов. Ориентация затравки по направлению  $[110]$  приводит к появлению двух внешних граней, а при вытягивании по  $[111]$  боковая поверхность не имеет огранения, и кристаллы вырастают в форме цилиндра. Во всех трех случаях выращивания внутренняя поверхность (фронт роста) выпуклая в расплав. Округлая поверхность фронта роста повторяет изотерму кристаллизации, существовавшую в расплаве в момент роста кристалла [2.3]. В ряде случаев вытягивание кристаллов по направлению  $[111]$  на округлом фронте роста появлялись три грани, имеющие однако малую площадь (см. рис. 2.3). Для реализации этого случая, как было замечено, необходимо иметь радиус изотермы кристаллизации прибли-

тельно равный радиусу поперечного сечения кристалла. Взаимное расположение таких граней соответствовало прямому трехгранному углу.

Основываясь на данных [2.3], было определено, что грани в габитусе кристаллов LiH соответствуют кристаллографическим плоскостям (100). Это следует также из геометрических соображений ориентации кристаллической решетки в процессе выращивания кристаллов по указанным направлениям. Вариация теплоотода через затравку путем изменения диаметра перетяжки не приводила к значительным изменениям формы фронта кристаллизации и внешнего ограничения. Внутреннее ограничение, напротив, весьма чувствительно к небольшим изменениям кривизны фронта роста. Как отмечалось выше (см. п. 2.3.1), между формой и механизмами роста кристаллов существует связь.

Для предварительной оценки возможных механизмов роста кристаллов LiH(D) можно провести расчет факторов шероховатости и энтропии плавления грани (100), имеющей явную тенденцию к появлению в габитусе кристаллов.

Теплота плавления гидрида лития  $\Delta H = 5200$  кал/моль, температура плавления  $T_0 = 961$  К [2.9]. Тогда

$$\frac{\Delta H}{kT_0} = 2,79. \quad (2.4)$$

Фактор Джексона [2.10] для той же грани

$$\alpha = \frac{\Delta H}{kT_0} \cdot \frac{\zeta}{z} = 2,79 \cdot \frac{2}{3} \approx 1,84. \quad (2.5)$$

Значения рассчитанных величин свидетельствуют в пользу действия нормального механизма роста для грани (100), находящейся в контакте с расплавом при температуре плавления. Соответствующие факторы для плоскости (110) имеют еще меньшие значения.

Нормальный механизм роста кристаллов в плоскости (100) подтверждается округлостью фронта роста при вытягивании кристаллов по направлению [100] (см. рис. 2.2). Внешнее ограничение определяется



в таком случае анизотропией свободной поверхностной энергии для граней (100) в системе «кристалл – газ» [2.3].

Появление граней (100) на округлом фронте роста при вытягивании в направлении [111] не согласуется с полученным значением фактора Джексона и отсутствием их при вытягивании по направлению [100]. Исходя из возможности внутреннего огранения (вытягивание по [111]) следует признать, что при вытягивании по направлению [100] не были реализованы соответствующие тепловые условия на фронте роста, необходимые и достаточные для появления грани (100). Известно [2.3], что размер грани на округлом фронте роста зависит от переохлаждения  $\Delta T$  и осевого градиента температуры на фронте роста. Такая зависимость ведет к уменьшению внутренней грани. Таким образом, если внутренняя грань (100) при вытягивании вдоль [100] имеет микроскопические размеры, то для ее выявления необходимы исследования тепловых условий выращивания кристаллов LiH, в частности, определения градиента температуры на фронте роста. Эта самостоятельная задача требует решения на основе проведения большого числа ростовых экспериментов и пока не являлась целью исследования.

Следует отметить, что наличие внутренних граней (100) на фронте роста в случае вытягивания по [111] свидетельствует о реализации на них послойного механизма роста, который требует дальнейших исследований.

## 2.4. Аттестация кристаллов, выращенных методами Чохральского и Бриджмена–Стокбаргера

### 2.4.1. Анализ структурного совершенства и состава примесей

Сведения об исследовании примесных дефектов структуры дейтерида (гидрида) лития весьма малочисленны. В работах [2.11, 2.12] проводились исследования содержания примесей металлов Na, Mg, Fe, Cu [2.11]; Cu, Ni, Ca, Fe, Mn, Mg, Al, Cr [2.12]. В работе [2.11] эти исследования имели оценочный характер, тогда как в [2.12] проводился анализ распределения микропримесей в объеме кристалла. Авторы работ [2.11, 2.12] изучали кристаллы гидрида лития на содержание га-

зоообразных примесей  $O_2$  [2.11] и  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$  [2.12]. Однако эти исследования скорее следует отнести к исследованиям химической чистоты кристаллов, чем к исследованиям структурного совершенства.

Для исследования совершенства кристаллической структуры выращенных по методу *Чохральского* кристаллов LiH в работе [2.2] проведен детальный анализ влияния условий синтеза и стехиометрии на оптические свойства гидрида лития. Стехиометрический состав изучался волюмометрическим методом, с помощью которого определялось содержание лития и дейтерия (водорода) в отожженных и неотожженных кристаллах. Аналогичные измерения были выполнены на кристаллах, выращенных методом *Бриджмена–Стокбаргера*.

Монокристаллы LiH выращивались из металлического лития высокой чистоты из одной и той же партии. Дейтерий поставлялся через фирму «Изотоп». Он так же, как и технический водород, очищался от газообразных примесей и водяных паров в геттере с использованием титановой губки и азотной ловушки. Аналогичные исследования кристаллов LiH проводились для образцов, выращенных методом *Бриджмена–Стокбаргера* из тех же материалов.

Кристаллы LiH, выращенные в УрФУ по методу *Бриджмена–Стокбаргера*, анализировались на содержание примесей во многих работах (см., например, [2.12]). Разброс данных лежит в пределах одного-двух порядков. Это связано с чистотой исходного металлического лития и степени дополнительной его очистки, а также методов анализа, их точности и чувствительности. Поэтому сравнение на содержание примесей в кристаллах LiH с данными других авторов может носить только качественный характер.

Для анализа использовались пробы трех поясов 1, 2, 3, выколотые с внутренних областей кристаллов. Местоположения исследуемых участков в сечении кристаллов отмечены звездочками на рис. 2.7. Исследования проводились во Всесоюзном институте легких сплавов (ВИЛС, г. Москва) на аттестованных установках с использованием трех методов: атомно-эмиссионного спектрального с использованием в качестве источника возбуждения спектра индуктивно-связанной плазмы (спектрометр «Labtest»), атомно-абсорбционного спектрального метода (спектрометр «Perkin-Elmer») и метода спектрофотометрии пламени (спектрометр «Сатурн»).

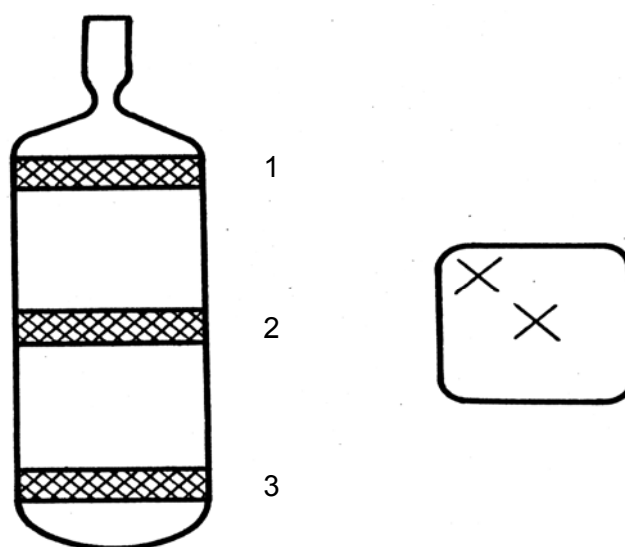


Рис. 2.7. Участки кристаллов LiH, использованные для анализа на содержание примесей

Методы обеспечивают следующую чувствительность в мас. % (указанные значения представляют собой выборку из всех трех методов максимальных значений чувствительности): Na, K, Mg, Ca –  $10^{-5}$ ; Mn, Cu, Cr, Fe –  $10^{-4}$ ; Al, Ni, Pb, Sn, Bi, Si –  $10^{-3}$ . Погрешность измерений во всем диапазоне определяемых концентраций не превышала 10 %.

Для растворения пробы использовали дважды дистиллированную воду. Стандартные растворы для градуирования аналитических установок готовили также на дважды дистиллированной воде. Данные анализов представлены в табл. 2.1. Каждое значение является усредненным значением измерений на 9 кристаллах LiH различных плавок, выращенных из одной партии металлического лития. Для сравнения в табл. 2.1 приведены данные анализа, полученные на указанных спектрометрах для кристаллов LiH, выращенных по методу *Бриджмена–Стокбаргера* из той же партии лития. Для анализа брались участки из средней части кристалла [2.12].

Таблица 2.1

Содержание неконтролируемых примесей в кристаллах LiD(H), выращенных методами *Чохральского* и *Бриджмена–Стокбаргера*

| Метод выращивания              | Примесь, $10^{-4}$ мас. % |    |    |    |    |    |    |    |    |
|--------------------------------|---------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                                | Ca                        | Ni | Fe | Al | Mn | Na | Cr | Mg | Cu |
| <i>Чохральского</i>            | 16                        | 28 | 6  | 32 | 8  | 6  | 5  | 8  | 4  |
| <i>Бриджмена – Стокбаргера</i> | 18                        | 32 | 6  | 34 | 8  | 6  | 7  | 8  | 5  |

Из проведенных исследований видно, что распределение всех неконтролируемых примесей в кристаллах LiH, выращенных по методу *Чохральского*, в пределах ошибки равномерно по объему. С точки зрения очистки от примесей нельзя отдать предпочтение методу *Чохральского* перед методом *Бриджмена–Стокбаргера*. Для получения номинально «чистых» кристаллов LiH по обоим методам необходимо подвергать исходный металлический литий многократной зонной плавке или вакуумно-дистилляционной очистке.

#### 2.4.2. Исследование внутренних напряжений

В процессе роста кристалла из расплава наблюдается неравномерное распределение температуры по объему растущего кристалла. Это приводит к неодинаковому тепловому расширению различных его частей, их упругому взаимодействию и, как следствие, к появлению в кристалле напряжений даже в том случае, когда растущий кристалл не испытывает давления со стороны стенок ростового сосуда (метод *Чохральского* и *Киропулоса*).

В уже образовавшемся кристалле при наличии в какой-либо точке сдвигового напряжения больше критического  $\sigma_{кр} \approx (0,1-0,01)G$ , где  $G$  – модуль сдвига, начинаются процессы зарождения и распространения дислокаций. Если в кристалле имеются посторонние включения, то значения напряжений на них могут намного превосходить среднее значение напряжения по кристаллу. Поэтому такие включения являются наиболее вероятными местами для зарождения дислокаций. Если в каком-либо месте кристалла достигается критическое напряжение, то начинается размножение дислокаций и происходит пластическая деформация (течение), распространяющаяся по всему объему кристалла. Свободными от дислокаций останутся лишь те участки, где напряжения недостаточны для продвижения фронта дислокаций, т. е. там, где они ниже предела упругости в кристалле, содержащем дислокации [2.1].

Пластическое течение связано не только со скольжением дислокаций, но включает в себя процессы вязкого течения с переползанием дислокаций и переноса вакансий и примесных атомов. Пластическое течение перераспределяет материал в кристалле таким образом, чтобы погасить напряжение, вызвавшее это течение. Оно закончится тогда, когда суммарная энергия термоупругих напряжений и дислокаций дос-

тигнет минимума. Это означает, что напряжения снимаются не полностью, но неснятые напряжения не могут превышать предела упругости для данной температуры кристалла.

Снятие термических напряжений путем пластического течения материала осуществляется в наложенном на кристалл неоднородном температурном поле. Если теперь охладить кристалл до температуры, постоянной вдоль всего объема и достаточно низкой для того, чтобы пластическая деформация стала невозможной, то области, которые до начала пластической деформации были сжаты и поэтому потеряли часть материала, после установления постоянной температуры станут растянутыми, и наоборот. Таким образом, в охлажденном кристалле возникнут так называемые остаточные деформации, создающие остаточные внутренние напряжения, близкие по величине, но противоположные по знаку тем исходным термическим, которые вызвали пластическую деформацию. Источниками остаточных внутренних напряжений служат распределения дислокаций и точечных дефектов, установившиеся в результате течения. Таким образом, определение остаточных напряжений в выращенном кристалле эквивалентно определению термоупругих напряжений при его росте и охлаждении.

Приведенные выше рассуждения касались образования закалочных внутренних напряжений, которые возникают в любом неравномерно нагретом твердом теле, и, следовательно, присущи всем методам выращивания кристаллов из расплава. Это справедливо и для кристаллов LiD (LiH), выращенных как по методу *Бриджмена–Стокбаргера*, так и по методу *Чохральского*.

При выращивании кристаллов LiD(H) по методу *Бриджмена–Стокбаргера* возникают дополнительные напряжения в результате упругого взаимодействия кристалла со стенками контейнера в процессе выращивания. Различие коэффициентов расширения дейтерида (гидрида) лития и сплавов железа, равных соответственно  $36 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и  $13 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [2.12], в сочетании с хорошей смачиваемостью стенок контейнера расплавом приводит к выращиванию напряженных кристаллов.

Используемый метод выращивания *Чохральского* уже сам в основе предполагает выращивание более совершенных по структуре кристаллов, так как исключено деформирующее влияние ростового сосуда контейнера. Для подтверждения изложенных выше рассуждений были

проведены измерения остаточных напряжений в кристаллах LiH методом двухлучевого преломления [2.2]. Были проведены сравнительные измерения на наличие остаточных напряжений в кристаллах LiH, выращенных по методам *Бриджмена–Стокбаргера* и *Чохральского* из лития и водорода одинаковой чистоты. Наряду с многократными измерениями на десятках кристаллов сравнительные измерения требуют навыка работы и большого опыта. В нашем случае измерения проводились в течение всего периода отработки процесса выращивания по методу *Чохральского* и на всех выращенных образцах (20 кристаллов, выращенных по методу *Бриджмена*, и 20 кристаллов, выращенных по методу *Чохральского*). Кроме того, измерения проводились в различных участках кристаллов. Для этой цели монокристаллическая буля скалывалась по трем горизонтальным поясам и одному вертикальному, проходящему через центр кристалла (рис. 2.8). Использовались как отожженные, так и неотожженные кристаллы LiD и LiH.

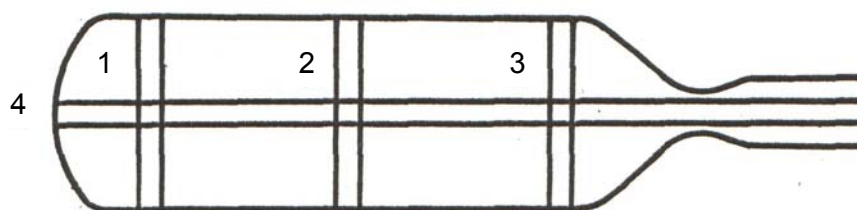


Рис. 2.8. Участки кристаллов LiD(H), использованные для исследования остаточных напряжений

Измерения проводились на полярископе-поляриметре ПКС–125, в основе работы которого лежит определение разности хода между обычным и необыкновенным лучами света определенной длины волны.

На основании серий измерений были получены следующие результаты: разность хода лучей в образцах, выколотых из основной части неотожженных кристаллов LiD(LiH), выращенных методом *Бриджмена–Стокбаргера*, составляла 4100 – 4500 нм/см [2.1]. Отдельные кристаллические пластинки, выколотые из поясов «2» и «3», имели разность хода 430 нм/см. Аналогичные результаты получены в работе [2.13]. Большая часть образцов, выколотых из отожженных в дейтерии (водороде) кристаллов, в течение 20 суток имела значение разности хода лу-

чей 600 – 630 нм/см [2.1]. В отдельных образцах это значение составило ~ 30 нм/см, что также наблюдалось в работе [2.13]. Менее напряженные кристаллы можно получить при выращивании с флюсами, например, магнием, и последующим длительным отжигом [2.14].

Для образцов из неотожженных кристаллов LiD(H), выращенных по методу *Чохральского*, разность хода (в поясах «2» и «3») составила 210 – 270 нм/см [2.1], а для отоженных – 10 – 30 нм/см. При этом выявлено, что осевая часть кристалла является более напряженной. Это, по-видимому, связано с тем, что центральная (осевая) часть кристалла испытывает максимальное сжатие при охлаждении поверхности растущего кристалла. Большее значение остаточных напряжений в кристаллах, выращенных в контейнере [2.5], следует связывать с упругим взаимодействием его со стенками контейнера.

Сравнение напряжений в кристаллах, выращенных обоими методами, в поясах «2» и «3» связано с тем, что в этих участках содержится наименьшее количество неконтролируемых примесей. Это относится к кристаллам, выращенным тигельным способом. Для кристаллов LiD(H), выращенных по методу *Чохральского*, распределение примесей по всему объему примерно одинаково (см. разд. 3.1). Так как исходные продукты для выращивания кристаллов тигельным и бестигельным методом аттестованы на одних установках и имели одинаковую чистоту, то мы сочли правильным сравнительные измерения проводить на наиболее свободных (в случае выращивания по *Стокбаргеру*) от примесей участках-поясах «2» и «3». Различие по чистоте исходных продуктов способствовало бы различной вероятности зарождения дислокаций и, как следствие, различной величине напряженности, что ставило бы под сомнение достоверность сравнительных результатов.

Измерения, проведенные в пределах отдельно взятого пояса на ряде кристаллов, выращенных методом *Чохральского*, показали, что в поясе «4» кристалл больше напряжен, чем в поясах «1–3». Наличие области большего напряжения на центрально-осевом участке кристалла по всей его высоте обусловлено тем, что при охлаждении растущего кристалла его центральная часть испытывает максимальное сжатие. Зависимости в распределении напряжений по поясам «1–3» по длине и высоте, исключая область, близкую к центральной оси, замечено не было.

При перепадах температуры роста кристалла по методу *Чохральского* наблюдается увеличение напряжения на поверхности кристалла. Это указывает на необходимость высокой стабилизации температуры роста.

#### **2.4.3. Изучение субструктуры методом оптической микроскопии**

В процессе выращивания кристаллов из расплава могут возникнуть различные дефекты, которые влияют на ряд свойств кристаллов, называемых поэтому структурно-чувствительными. Так, дислокации, вакансии, примесные атомы, фазовые включения и другие элементы реальной структуры кристалла определяют явления пластичности и прозрачности кристаллов. Наблюдаемое оптическое поглощение в области прозрачности кристалла чаще всего оказывается примесным. Наконец, кристаллы со множеством макроскопических (с размерами  $\sim 10^{-4}$  см и более) или даже коллоидных ( $10^{-5} - 10^{-6}$  см) включений и трещин оказываются в ряде случаев непригодными для практических целей.

Интерес к дефектам, возникающим в процессе роста, усугубляется невозпроизводимостью дефектной структуры и, следовательно, разбросом характеристик структурно-чувствительных свойств кристалла не только от образца к образцу, но и в пределах одного кристалла. Кроме того, не все дефекты, возникающие при росте, можно полностью уничтожить последующим отжигом. К таким стойким дефектам принадлежит, например, зонарная и секториальная структуры большинства кристаллов. Поэтому совершенные кристаллы должны быть совершенными «от рождения».

Наиболее распространены следующие ростовые дефекты:

- гетерогенные включения – включения другой фазы микроскопических размеров – от коллоидных ( $10^{-6}$  см) до макроскопических (несколько миллиметров и больше);
- точечные дефекты – атомы и ионы примеси, вакансии и их агрегаты размером порядка межатомных;
- двойники, дефекты упаковки, дислокации, границы блоков;
- внутренние напряжения;



– неоднородности в распределении перечисленных выше дефектов – зонарная, секториальная; «карандашная» и другие структуры [2.15].

Образование этих дефектов связано со структурой и формой межфазной границы и с процессами массо- и теплопереноса на ней. Гетерогенные включения могут быть включениями маточной среды в результате любой потери устойчивости формы роста кристалла, например, наличием газовых пузырьков или инородных частиц перед фронтом роста. Причиной внутренних напряжений чаще всего является неоднородность температурного поля в процессе роста. Неоднородности в распределении – зонарная, секториальная, «карандашная» – появляются в случае выхода на поверхность роста одной или более сингулярных граней, причем «карандашная» – в результате потери устойчивости фронта кристаллизации. Дислокации и границы блоков могут возникать по различным причинам, например, в результате захвата поверхностью роста инородных частиц, в случае превышения сдвиговым напряжением критической величины [2.3].

Для исследования линейных и трехмерных дефектов в кристаллах широко используется метод оптической микроскопии в отраженном свете в сочетании с предварительным избирательным травлением поверхности образца. Это дает возможность обнаруживать места выхода дислокаций на поверхность и межблочные границы. Таким образом можно определить плотность дислокаций и величину блоков. Однако применение данного метода для исследования дефектности кристаллов дейтерида (гидрида) лития на сегодняшний день является проблематичным, так как нет пока подходящих травителей для избирательного травления кристаллов. Поэтому для исследования субструктуры LiD(H) использовался метод оптической микроскопии в проходящем свете, который дает информацию об объемной дефектности кристаллов [2.2].

Изучение дефектов типа включений, образующихся в процессе роста, проводилось на пластинках малой толщины, выколотых из разных участков кристалла. Сравнение характера и распределения включений велось для направлений выращивания кристаллов по [001], [110] и [111]. Измерения осуществлялись на большом лабораторном поляризационном микроскопе МП-2, который позволяет проводить наблюдения с увеличением от 15 до 1020 крат в проходящих параллельных

и сходящихся поляризованных лучах и в обыкновенном свете. В результате исследований было обнаружено наличие двух типов включений – правильной (звездообразной) и неправильной формы [2.1]. Линейные размеры включений правильной формы в 5 – 10 раз больше, объемная плотность в 10 – 20 раз меньше, чем включений второго типа.

Распределение и плотность включений обоих типов зависит от направления выращивания и исследуемого участка кристалла. Первое связано, по-видимому, с механизмами роста кристаллов, для которых в направлении вытягивания  $[001]$  и  $[110]$  реализуется нормальный рост, а в направлении  $[111]$  послойный. Второе обусловлено, на наш взгляд, процессом отжига верхней части кристалла в ходе выращивания. Именно: в перетяжке и в области разращивания имеют место включения только правильной формы, в то время как в основной массе слитка присутствуют включения обоих типов. Перетяжка и область разращивания, отжигаясь за время роста, приобретают прозрачность. Остальная часть кристалла имеет цвет от бледно-голубого до фиолетового, обусловленный нестехиометрическим избытком лития. Это позволяет сделать вывод о природе наблюдаемых включений. Включения неправильного типа представляют собой коллоидальные частицы металлического лития, образующиеся в процессе коагуляции агрегатных литиевых частиц при остывании кристалла.

Для установления возможности образования таких включений во время охлаждения в уже выросшей части кристалла обратимся к фазовой диаграмме состояния системы  $\text{Li} - \text{LiH}$  [2.16], изображенной на рис. 2.9. Из диаграммы состояний системы видно, что переход  $\beta_{\text{ж}} \rightarrow \beta_{\text{т}}$  и последующее охлаждение без фазового перехода  $\beta_{\text{т}} \rightarrow \beta_{\text{т}} + \alpha_{\text{ж}}$  возможны лишь при очень низком содержании избыточного сверхстехиометрического лития в расплаве.

В реальных условиях рост монокристаллов осуществляется из расплава нестехиометрического состава, т. е. имеется расплав гидрида лития с растворенным в нем избыточным литием. В зависимости от концентрации растворенного лития фазовый переход в твердом растворе  $\beta_{\text{т}} \rightarrow \beta_{\text{т}} + \alpha_{\text{ж}}$  происходит при разных температурах [2.17]. Чем ближе к стехиометрическому, тем при более низкой температуре произойдет выделение металлического лития в самостоятельную фазу.

Выделившийся литий может диффундировать из объема кристалла на поверхность или задерживаться на дефектах и коагулировать в частицы. Так как подвижность лития увеличивается с ростом температуры, то размеры таких частиц будут зависеть от температуры, при которой происходит фазовый переход  $\beta_T \rightarrow \beta_T + \alpha_{\text{ж}}$ . Чем выше температура, тем больших размеров будут частицы.

Эти рассуждения справедливы и для дейтерида лития, т. к. существенных причин для различия фазовых диаграмм для Li – LiH и Li – LiD нет.

Для сравнения размеров частиц исследовались кристаллы LiH, выращенные методом *Бриджмена–Стокбаргера*. Установлено, что в таких кристаллах также присутствуют включения обоих типов, описанные выше, однако размеры включений неправильной формы примерно в 20 раз меньше правильных включений. Включения распределены равномерно по всему объему, однако встречаются включения неправильного типа, расположенные по прямой. Это не наблюдалось в кристаллах, полученных методом *Чохральского*. Различие между размерами включений неправильной формы в двух методах выращивания может быть объяснено тем, что из-за высокой температуры расплава в методе *Чохральского* нестехиометричность его была выше и, следовательно, температура фазового перехода в твердом растворе также выше. Отсюда больший размер включений неправильной формы в таких кристаллах.

Включения неправильной формы, расположенные по прямой и имеющие место только в кристаллах, выращенных методом *Бриджмена–Стокбаргера*, объясняются блочным строением таких кристаллов. Блочность наследуется всем объемом слитка вследствие незавершенного геометрического отбора кристаллитов. Включения неправильной формы декорируют межблочные границы, вследствие чего их расположение оказывается линейным вдоль этой границы.

Обратимся к рассмотрению включений правильной формы. Как уже отмечалось, такие включения имеют место во всех участках кристалла, однако их плотность вдоль поперечного сечения кристалла неравномерна. В средней части кристалла плотность включений правильной формы выше, чем на периферийных участках. В продольном сечении плотность примерно одинакова, но спадает в области разращивания и в перетяжке.

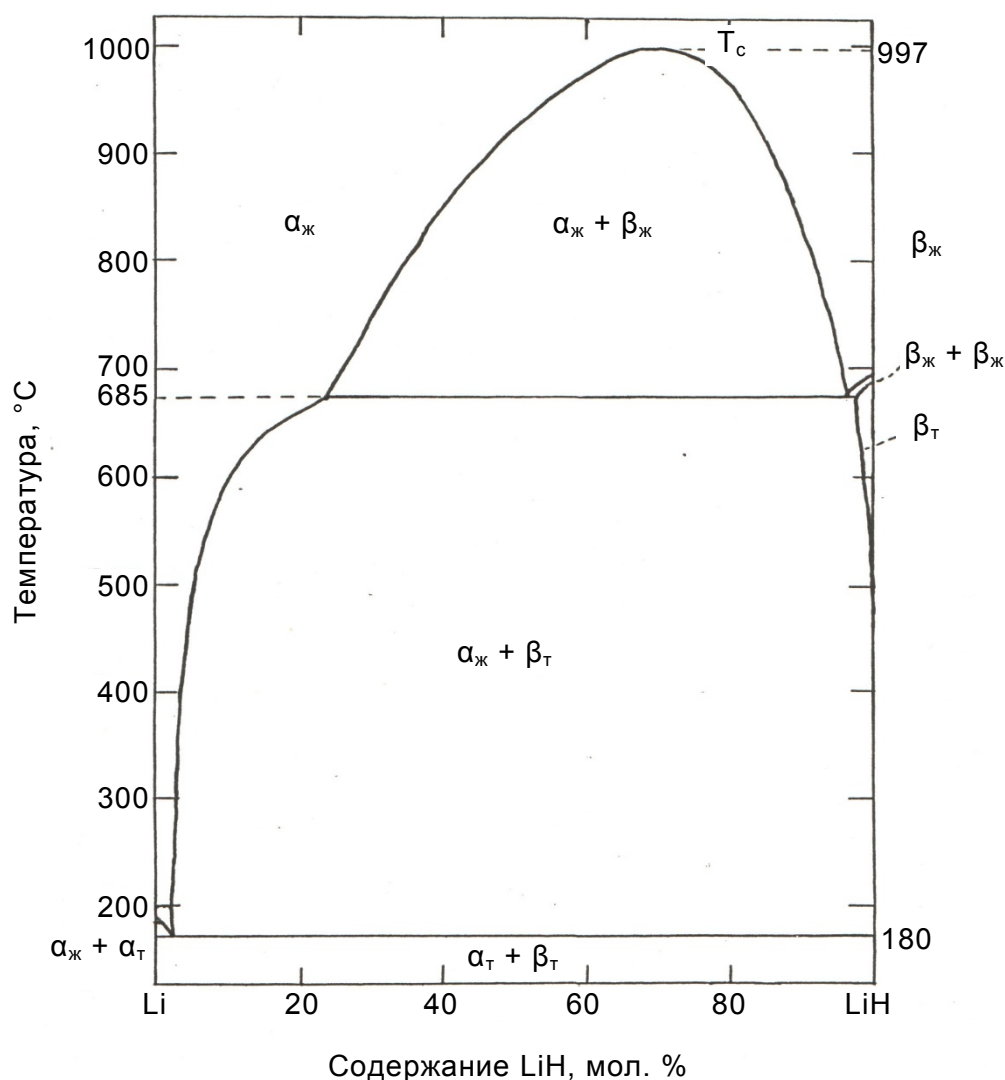


Рис. 2.9. Диаграмма состояний системы Li – LiH [2.16]

Можно предположить, что включения правильной формы (звездообразные) представляют собой розетки дислокаций, образовавшиеся вследствие столкновения подвижных краевых дислокаций при температуре  $550 - 650^\circ\text{C}$ . При этой температуре системы LiH –  $\text{H}_2$  и LiD –  $\text{D}_2$  термодинамически неустойчивы, «разрыхлены», что способствует перемещению дислокаций по кристаллу. При остывании внутренние области кристалла испытывают термоупругие напряжения со стороны внешних слоев, что также приводит к образованию и перемещению дислокаций. Эти представления могут объяснить наблюдаемое распределение дислокаций в радиальном сечении кристалла. В верхней части

кристаллов плотность звездообразных включений ниже вследствие уменьшения диаметра слитка и, следовательно, меньших напряжений на центральные области.

Рассмотрим теперь зависимость распределения включений в связи с направлением выращивания. Для направлений выращивания по [001] и [110] отличительных особенностей не наблюдалось. Распределение включений неправильной формы статистически равномерно в основной массе слитка, за исключением перетяжек и областей разращивания, что оговаривалось выше. Распределение включений правильной формы также соответствует описанным выше наблюдениям. Как отмечалось, для кристаллов, вытягиваемых в направлениях [001] и [110], реализуется нормальный механизм роста. Включение примеси при таком механизме равномерно и однородно на протяжении всего времени выращивания кристалла. Отсюда наблюдаемая картина распределения включений неправильной формы.

Отличие от предыдущего случая проявилось при вытягивании кристалла в направлении [111]. Изучение включений неправильного типа показало их преимущественную плотность по плоскостям типа (100), соответствующую слоистому характеру распределения. Такое слоистое распределение возможно объясняется периодически возникающим концентрационным переохлаждением расплава на фронте роста, что влечет за собой послойный захват примеси растущей гранью. В данном случае фронт кристаллизации огранен плоскостями типа (100), в которых и наблюдается слоистое распределение включений неправильного типа. Таким образом, распределение включений неправильной формы можно объяснить механизмами роста кристаллов в разных направлениях их выращивания.

#### ***2.4.4. Измерение показателя преломления и влияние состояния поверхности кристаллов на его величину***

Одним из методов оценки оптического совершенства кристаллов является исследование спектральной зависимости коэффициентов поглощения, оптического отражения (оптических констант).

Хотя изучению оптических свойств гидрида лития посвящено большое число работ, многие экспериментальные результаты неодно-

значны и противоречивы. Причиной этого являются как трудности, связанные с выращиванием бездефектных монокристаллов гидрида лития, так и его высокая реакционная способность при взаимодействии с парами воды, кислородом, азотом, углекислым газом. При соприкосновении грани свежесколотого монокристалла с воздухом на его поверхности образуются пленки гидроокиси, оксида и карбоната лития [2.12], которые искажают результаты оптических измерений.

При измерении абсолютного значения коэффициента отражения ( $R$ ) кристаллов LiH в области их прозрачности в работах *В. М. Жукова* [2.2, 2.18] было получено значение  $R \approx 5\%$ . Используя соотношение *Френеля* [2.19]  $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ , для данного значения  $R$  можно получить величину показателя преломления  $n \approx 1,49$ , близкую к значению, найденному *Бодде* [2.20]. Но если применить то же соотношение, используя значение  $n = 1,984$ , измеренное *Старицким* и др. [2.21], для определения коэффициента отражения, то получим  $R \approx 11\%$ . *Бодде* при измерении показателя преломления в качестве иммерсионных жидкостей использовал бензол и монобромнафталин. Однако полученная величина ( $n = 1,615$ ) намного ниже показателя преломления, определенного *Старицким* и др. [2.21] методом отражения от призм, изготовленных из кристаллических фрагментов гидрида лития.

Обращает на себя внимание тот факт, что авторы [2.49, 2.51] для измерения  $n$  использовали кристаллы гидрида лития различной плотности, что влияет на значение  $n$ . Так, например, плотность  $\rho$  кристаллов при  $T = 250^\circ\text{C}$ , определенная пикнометрическим способом, равна  $(0,70 \pm 0,02 \text{ г/см}^3)$  [2.20], а определенная из рентгенографических измерений – равна  $0,775 \text{ г/см}^3$  [2.21].

Для выяснения вопроса были проведены исследования по измерению показателя преломления на более совершенных кристаллах, выращенных методом *Чохральского*. Измерения при 295 К были проверены тремя методами: измерением спектров отражения на рефрактометре *Аббе* в видимой области с последующим пересчетом по формуле *Френеля* [2.19], методом определения оптической и геометрической длины [2.22].

На рис. 2.10, *а* приведены значения коэффициента отражения кристалла LiH в зависимости от времени соприкосновения поверхности скола образца с атмосферой. Измерения проводились на модернизированном рефлексометре КЮ-373 М [2.22] на длине волны 435,8 нм. Из ри-

сунка видно, что экстраполяция кривой к значению времени  $t = 0$  может дать значения коэффициента отражения ( $R$ ), равное  $\sim 11\%$ , что близко к значению  $R$ , вычисленному по показателю преломления, работы [2.21], а также данным эксперимента, проведенного Чолахом, Полиенко, Сильдосом по измерению  $R$  от скола кристалла LiH в жидком сверхтекучем гелии на длине волны  $\lambda = 380$  нм. Аналогичная тенденция, в зависимости от длительности измерения, наблюдалась при определении показателя преломления по спектрам отражения в работе [2.18]. При этом коэффициент отражения изменялся от 5,4 до 3 %, в соответствии со временем уменьшался показатель преломления.

На рис. 2.10, б изображено изменение показателя преломления кристалла LiH от времени. Измерения проводились на рефрактометре Аббе. Использовались иммерсионные жидкости – бензол и монобромнафталин. Сколотый образец перед установкой на прибор подвергался шлифовке и полировке. Затем на поверхность наносился обезвоженный монобромнафталин и проводились измерения показателя преломления.

Такое покрытие поверхности LiH приводит к существенному снижению скорости ее коррозии. Однако, как видно из рисунка, значения показателя преломления при экстраполяции кривой к времени  $t = 0$  дают заниженное значение. Это может быть объяснено окислением поверхности уже во время полировки. Монобромнафталин также полностью не исключает процесс окисления поверхности при измерениях. Окисление приводит к эффекту «просветления» образцов.

В основе как первого, так и второго методов лежит регистрация угловых зависимостей световых потоков, отраженных от поверхности кристаллов. Образующиеся когерентные пленки LiOD, LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др. имеют оптические характеристики, которые изменяют значение показателя преломления гидрида лития. И все используемые нами предосторожности не позволяют предохранить от коррозии поверхность гидрида лития. На это указывают и авторы работы [2.14], которые при исследовании Оже спектров LiH в высоком вакууме наблюдали их изменение в процессе измерения ( $\sim 10 - 12$  часов).

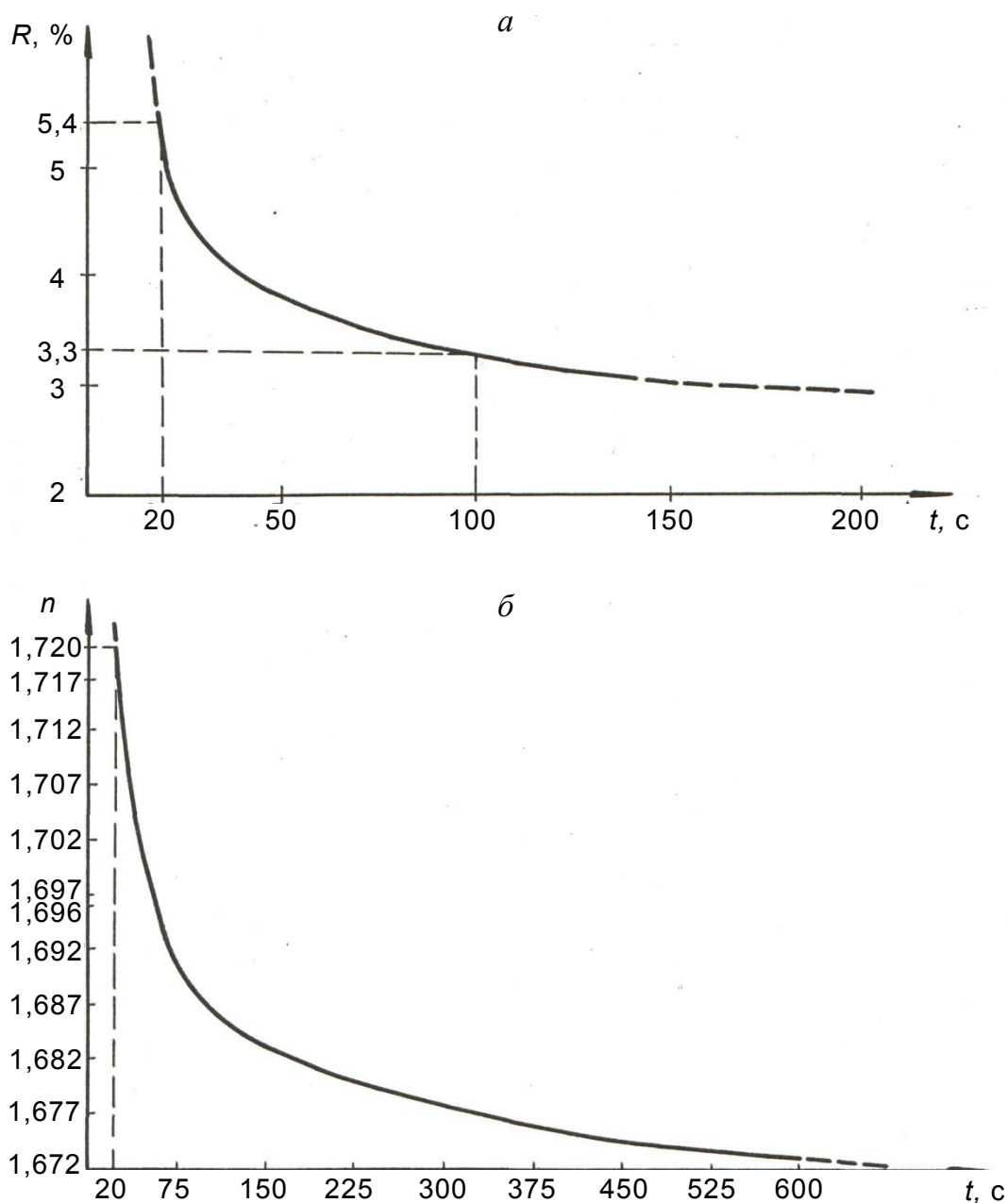


Рис. 2.10. Изменение коэффициента отражения ( $\lambda = 435,8$  нм) (а) и показателя преломления (б) кристаллов LiH от времени пребывания в атмосфере [2.2]

Поэтому для определения  $n$  был использован метод сравнения оптической и геометрической длины монокристаллов LiH, который менее чувствителен к состоянию поверхности. Измерения проводились многократно на нескольких образцах LiH, выращенных в ряде плавок. Получено значение  $n = 2,06 \pm 0,03$ . Изменение  $n$  от длительности изме-



рения незначительно (после 6 часов выдержки на воздухе разница наблюдалась в третьем знаке). На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что показатель преломления  $n$  существенно зависит от условий эксперимента и метода измерения. Из трех методов определения  $n$ , используемых в данной работе, наиболее достоверным следует считать третий, где погрешность, вносимая поверхностной пленкой на величину  $n$ , невелика. Полученное значение  $n = 2,06 \pm 0,03$  близко к значению  $n = 1,984$ , указанному в работе [2.21].

#### ***2.4.5. Способ защиты поверхности от коррозии***

Вопрос защиты поверхности кристаллов дейтерида (гидрида) лития от коррозионного влияния окружающей среды является весьма актуальным. Обычно кристаллы  $\text{LiD(H)}$  (в том числе и активированные) хранят и используют в вакуумированных или заполненных инертным осушенным газом контейнерах, выполненных, в зависимости от практических задач, из оптических, металлических или органических материалов. Это создает ряд технических сложностей и ограничивает возможности применения кристаллов  $\text{LiD(H)}$ . Так, при использовании  $\text{LiH(D)}$  в качестве детекторов ионизирующего излучения, дозиметров, в качестве рабочего вещества для термоядерного синтеза остро стоит вопрос о радиационной стойкости; при использовании в биологической защите – вопрос об исключении наведенной активности материала контейнера. При эксплуатации кристаллов  $\text{LiD(H)}$  в космической технике наряду с указанными трудностями необходимо учитывать большие механические нагрузки, вибрации, низкие температуры, требование малого веса. Нами были проведены исследования по герметизации поверхности кристаллов с применением прозрачных в видимой области лаков и смол. Наряду с вышеперечисленными вопросами необходимо было провести исследования по исключению процессов химического взаимодействия между материалом покрытия и кристаллом в воздушной атмосфере и, особенно, в полях радиации, по легкости и технологичности изготовления покрытия, сохранению прозрачности к собственному излучению кристаллов, радиационной стойкости системы «кристалл – покрытие».

В литературе описаны способы защиты поверхности оптических материалов, используемые при их обработке. Но материалы покрытия

содержат воду и поэтому не применимы для LiH вследствие их гигроскопичности, приводящей к разложению кристаллов. Для решения поставленной задачи были проведены исследования с использованием целого ряда осушенных нитролаков ХВ-784, ХС-76, ФС-32, Ф-32Л и т. д. Наиболее удовлетворительным оказался нитролак Ф-32Л [2.2].

Перед тем, как использовать нитролак Ф-32Л в качестве покрытия, были измерены спектры поглощения, спектры люминесценции лака до облучения и после облучения гамма- и нейтронным излучением исследовательского реактора ИВВ-2М. Нитролак наносился на кварцевые стекла и измерялся спектр поглощения. Из анализа спектров можно сделать следующие выводы:

- область спектров пропускания лака (до 220 нм) перекрывает область прозрачности гидрида лития (до 260 нм);
- облучение  $\gamma$ -излучением дозой до 12 Мрад и нейтронным потоком до  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  не приводит к изменению оптической плотности лака, что указывает на достаточно высокую радиационную стойкость лака. Приведенные величины дозы излучения являются граничными для радиационной стойкости LiH(D).

Технология нанесения нитролака на образец нетрудоемка и не требует больших временных затрат. Кристалл LiD(H) помещали в бокс с осушенным инертным газом (Ar, He), скалывали со всех сторон окисленные поверхности и раскалывали кристалл на пластинки требуемых размеров. Затем или путем окунания пластинок в ванну с нитролаком, или с помощью кисточки, предварительно очищенной и просушенной, или с помощью краскораспылителя (оптимальный метод) на все поверхности пластинок наносили пленку нитролака толщиной 0,1 – 0,3 мм. Кристалл выдерживали в боксе 2 – 3 ч при температуре 60 – 65 °С (над плиткой) с целью просушки нитролака. Далее пластинки с лаком помещали в реактор, заполняли водородом до давления 0,5 – 1,0 атм, нагревали до температуры 90 – 100 °С и выдерживали в течение 30 – 40 мин [2.15]. Отжиг в водороде необходим для снятия поверхностных напряжений в кристаллах и для «закрытия» микроскопических пор, неизбежно образующихся при нанесении нитролака и после просушки в результате натяжения пленки. Отжиг в водороде в указанных пределах температур не вызывает химического взаимодействия пленки нитролака с кристаллом. Кристаллы, покрытые нитролаком, выдержива-

лись на воздухе во влажной атмосфере длительное время (больше года), при этом физико-химические свойства кристалла не изменялись.

Образцы LiH(D), покрытые лаком, облучались нейтронным излучением, флюенс  $\Phi = 2,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  и  $\gamma$ -излучением дозой  $D = 100$  Мрад исследовательского реактора ИВВ-2М. После облучения не наблюдалось никаких поверхностных изменений в системе «кристалл – нитролак», что говорит об отсутствии химического взаимодействия в полях излучения (кристалл и пленка нагреваются) между кристаллом и нитролаком и о механической прочности нитролака к интенсивным потокам ионизирующего излучения. Спектры поглощения системы «кристалл – нитролак» приведены на рис. 2.11 и 2.12. После облучения наблюдается увеличение коэффициента поглощения  $\chi$  во всей спектральной области (например,  $\chi$  растет от 10 до 35  $\text{см}^{-1}$  при  $\lambda = 450 \text{ нм}$ ) и появление полос поглощения в области 350 и 520 нм (кривые 2, 3), которые приписываются соответственно V\*- и F-центрам поглощения. При увеличении флюенса нейтронов выше  $10^{12} \cdot \text{см}^{-2}$  и дозы  $\gamma$ -излучения выше 12 Мрад (кривая 4) интенсивность полос в спектрах поглощения резко увеличивается и происходит их сдвиг в красную область. При этом кристалл окрашивается, так как образуются области, содержащие металлический литий в виде коллоидов). Как отмечалось выше, указанные флюенсы и дозы облучения ( $\Phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ;  $D_\gamma = 10$  Мрад) являются предельными с точки зрения радиационной стойкости LiH [2.2].

Наряду с исследованиями физико-химических свойств системы «кристалл – лак» в полях излучения проводились испытания на механическую прочность на вибро- и ударном стендах. Вибростенд: частота 5 – 1000 Гц; ускорение 20 g; время – 5 мин в каждом диапазоне. Ударный стенд: единичный импульс 50 g; длительность – 5 мкс; многократные импульсы: частота – 100 Гц; ускорение – 50 g; полное количество ударов – 5000. Указанные нагрузки не приводят к растрескиванию нитролака. Проведенные исследования показали, что нитролак Ф-32Л является хорошим герметизирующим покрытием, увеличивает срок службы кристалла LiH(D) в обычной воздушной атмосфере, является радиационно стойким, механически устойчивым и оптически прозрачным для собственного и примесного излучения LiH(D) [2.2]. Способ защиты поверхности кристаллов LiH(D) от коррозии защищен авторским свидетельством СССР № 1137789 [2.15], его описание приведено в главе 7.

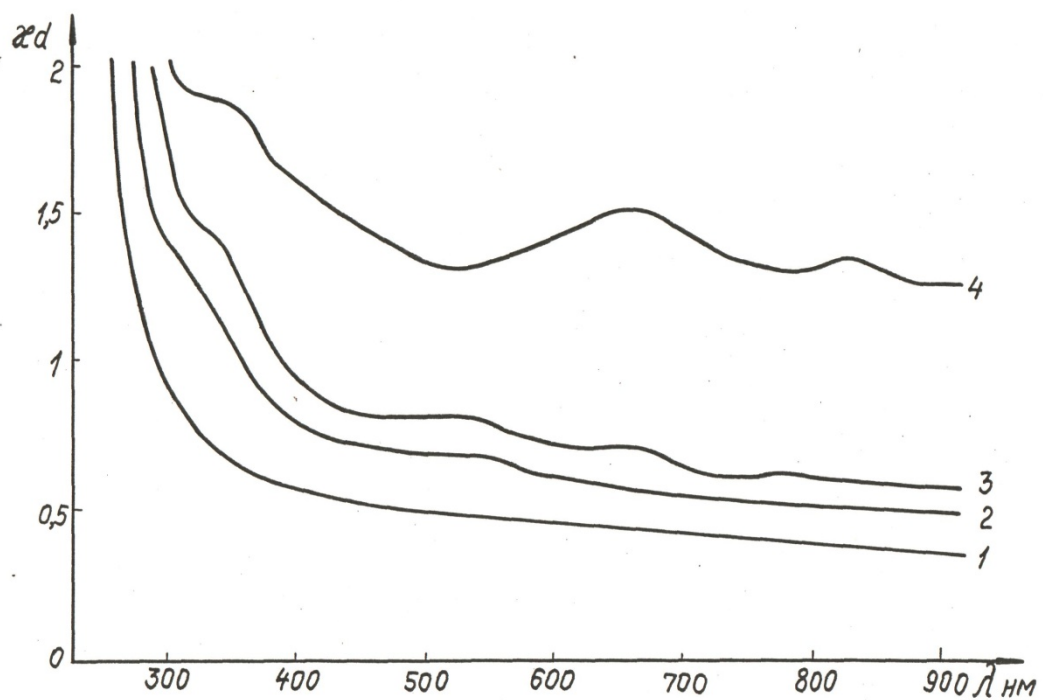


Рис. 2.11. Спектры поглощения кристаллов LiH:Ge (лак Ф-32Л): до облучения (1); после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $3,6 \cdot 10^{11}$  (2),  $10^{12}$  (3),  $2,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (4)

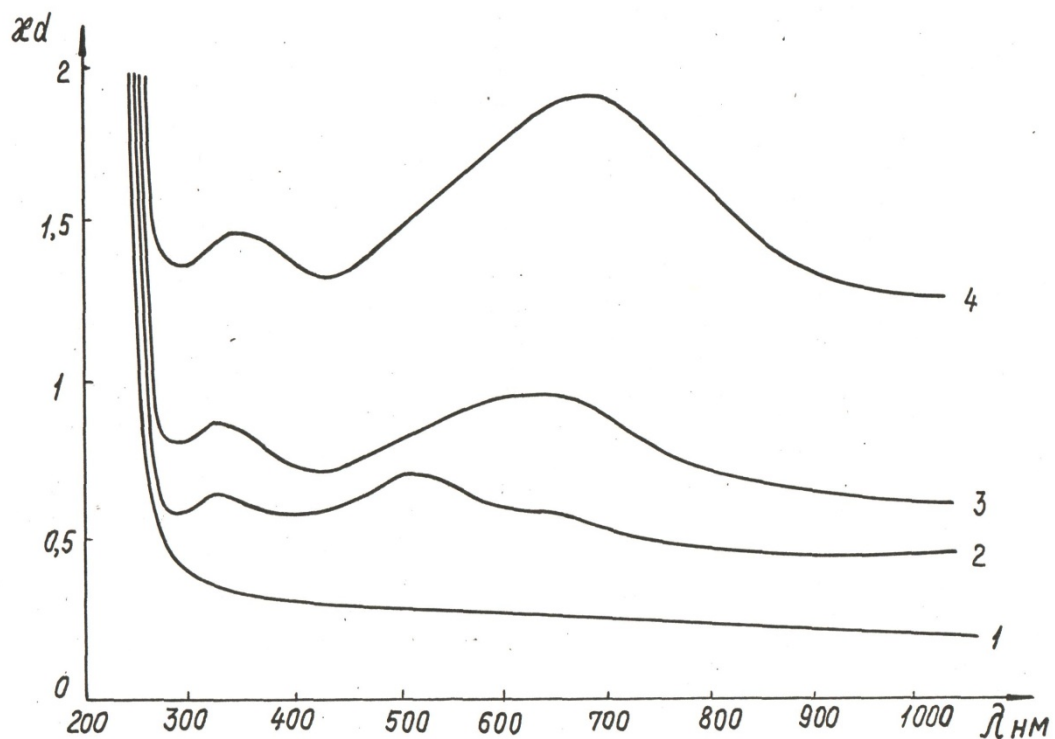


Рис. 2.12. Спектры поглощения кристаллов LiH:Ge (лак Ф-32Л): до облучения (1) и после  $\gamma$ -облучения дозой 5 (2), 12 (3) и 100 Мрад (4)

## Выводы

1. На кафедре экспериментальной физики УрФУ разработана, сконструирована и изготовлена установка для выращивания монокристаллов гидрида (дейтерида) лития методами *Чохральского* и *Киропулоса*, позволяющая без разгерметизации камеры производить последующий отжиг кристаллов в атмосфере очищенного водорода (дейтерия).

2. Впервые в России выращены совершенные по кристаллической структуре чистые и легированные монокристаллы дейтерида и гидрида лития по методу *Чохральского*, способ выращивания защищен авторским свидетельством СССР № 1317995. Определены оптимальные условия роста кристаллов, предложен и обоснован механизм роста.

3. Проведена сравнительная оценка напряженности монокристаллов LiH, выращенных по методу *Бриджмена–Стокбаргера* и *Чохральского*. Сделан вывод о меньшей степени напряженности кристаллов, выращенных по методу *Чохральского*. Методом оптической микроскопии в кристаллах LiH, выращенных по методу *Чохральского*, обнаружены два типа включений правильной и неправильной формы. Исследована зависимость формирования от термодинамических условий роста и направления выращивания. Установлено, что включения неправильной формы наблюдаются при росте кристалла в направлении [111], когда реализуется послойный механизм роста, включения правильной формы наблюдаются при нормальном механизме роста кристаллов в направлениях [001] и [110].

4. Различными методами измерен показатель преломления кристаллов LiH. Показано, что в зависимости от состояния поверхности и метода измерения показатель преломления может изменяться при 295 К от значения в диапазоне 1,67 – 2,06. Наиболее свободным от влияния состояния поверхности на величину показателя преломления является метод определения оптической и геометрической длины образцов, согласно которому  $n = 2,06 \pm 0,03$  для LiH.

5. Предложен на уровне изобретения [2.15] способ герметизации кристаллов LiH(D) с использованием нитролака Ф-32Л, исключающего коррозию поверхности LiH(D) при контакте с атмосферой воздуха. Установлено, что система «LiH – покрытие» обладает механической прочностью и радиационной стойкостью до значения доз, являющихся границей радиационной стойкости гидрида лития.

### Глава 3

## ОПТИЧЕСКАЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ ГИДРИДА ЛИТИЯ

### 3.1. Электронное строение LiH

По типу химической связи гидрид лития традиционно относят к ионным соединениям. Однако распределение электронной плотности в LiH является в значительной степени диффузным. Это приводит к тому, что зарядовая плотность иона водорода почти равномерно распределена по объему всей элементарной ячейки. Влияние зарядовой плотности иона  $H^-$  ощущается на расстоянии 15 соседей. Эта специфика электронного строения LiH отражается на многих характеристиках кристалла и, в частности, на зонной структуре гидрида лития.

К настоящему времени в литературе описано более 10 расчетов зонной структуры гидрида лития. Различные методы дают качественно сходную картину, см. например, рис. 3.1 [3.1, 3.2]. Значительное расхождение в количественном отношении обусловлено трудностями учета обменного взаимодействия и корреляционных поправок. Валентная зона в гидриде лития сформирована почти полностью  $1s^2$ -состояниями ионов  $H^-$ . Положение потолка валентной зоны в разных расчетах находится в  $W$ - или  $X$ -точке зоны *Бриллюэна*.

Хотя разница энергий этих точек во всех расчетах мала, вопрос об истинном положении потолка валентной зоны важен при изучении динамики дырок. Зона проводимости LiH образована в основном  $p$ -состояниями и имеет абсолютный минимум в  $X$ -точке зоны *Бриллюэна*. Важным в зонной структуре LiH является факт сильной анизотропии эффективной массы дырок.

Как видно, зонная структура гидрида лития отличается от ближайших структурных аналогов – ЩГК (в ЩГК минимальная энергетическая щель находится в центре зоны *Бриллюэна* в  $\Gamma$ -точке), что в первую очередь отражает  $s$ -характер заполненных оболочек ионов  $Li^+$  и  $H^-$ . В этом отношении LiH гораздо ближе к кристаллам молекулярного водорода и особенно гелия с совершенно иным типом химической связи.

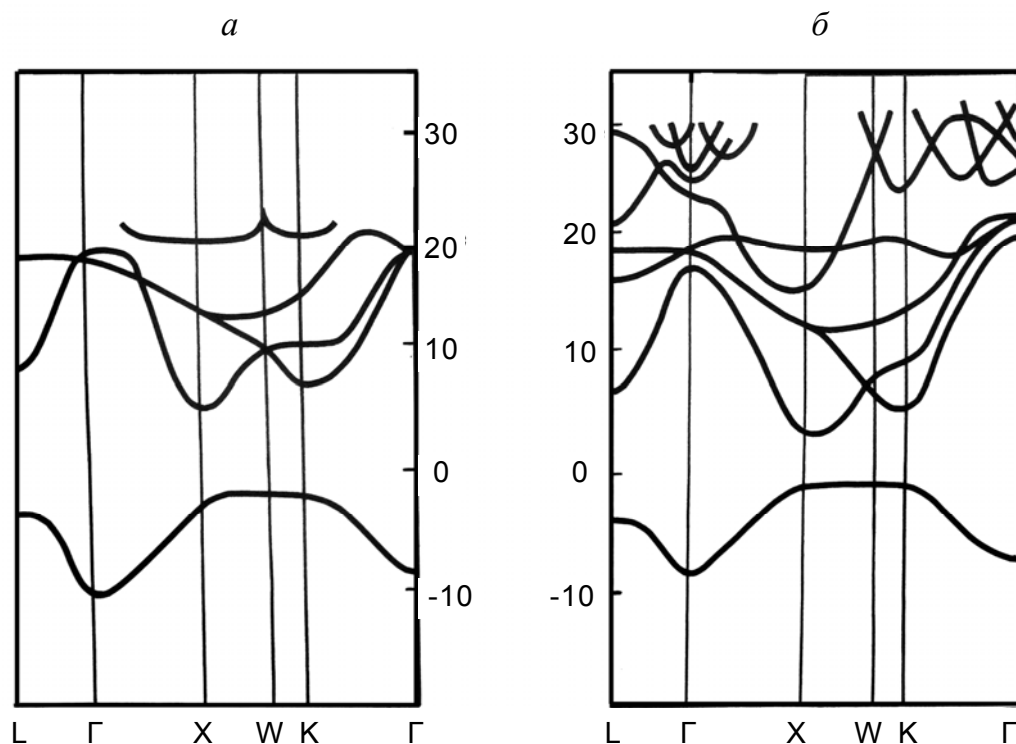


Рис. 3.1. Зонная структура LiH. (а) по данным [3.1]; (б) по данным [3.2]

### 3.2. Экситонные состояния в кристаллах LiH и LiD

#### 3.2.1. Оптические и люминесцентные проявления свободных экситонов, изотопические эффекты и экситон-фононное взаимодействие

Чтобы исследовать структуру собственных электронных возбуждений LiH, необходимо прежде всего определить край фундаментального поглощения. В спектре поглощения тонких пленок многие авторы наблюдали полосу при 4,92 эВ [3.3, 3.4]. Чтобы определить, носит ли эта полоса фундаментальный характер, необходимо было измерить коэффициент поглощения в абсолютных единицах. Для измерения коэффициента поглощения этой полосы применялась методика с использованием таблетки из смеси KBr – LiH. Коэффициент поглощения LiH в максимуме полосы 4,92 эВ оказался равным  $4400 \text{ см}^{-1}$ . Из сопоставления кривых поглощения монокристаллической пластинки LiH и таблетки KBr – LiH было ясно, что это значение коэффициента существенно занижено. Истинное значение коэффициента поглощения в максимуме

полосы больше, чем  $10^4 \text{ см}^{-1}$ . Такие высокие коэффициенты поглощения показывают, что в области спектра выше 4,7 эВ происходит фундаментальное поглощение гидрида лития. Фундаментальный характер полосы 4,92 эВ подтверждает и спектр возбуждения рекомбинационной флуоресценции кристаллов LiH:Na и LiH:Cl [3.5] и, главное, спектр возбуждения фотопроводимости LiH [3.6].

Наличие на длинноволновом краю собственного поглощения узкой интенсивной линии позволило выдвинуть предположение о формировании длинноволнового края собственного поглощения кристаллов экситонными состояниями. Вопрос о том, действительно являются ли собственные ЭВ бестоковыми, можно было решить прямым измерением фототока кристалла при возбуждении его в полосе 4,92 эВ. На рис. 3.2 приведены спектры возбуждения фотопроводимости при 11, 77 и 300 К. При температуре 11 К в спектре наблюдается минимум именно в области предполагаемых экситонных переходов. При повышении температуры экситоны в LiH претерпевают распад на зонные электроны и дырки, которые дают вклад в фототок.

Типичный спектр отражения (СО) кристаллов LiH для нормального падения света на сколотую в вакууме или в жидком гелии поверхность при различных температурах в области длинноволнового края фундаментального поглощения (ДКФП) представлен на рис. 3.3 (все СО измерены с разрешением 1 мэВ). Ярко проявляется пик с максимумом 4,92 эВ. С охлаждением кристалла максимум СО испытывает коротковолновый сдвиг, растет коэффициент отражения, полуширина полосы значительно уменьшается, в СО при  $T < 120 \text{ К}$  появляется второй пик. Температурная зависимость положения длинноволнового пика  $E_m$  (см. рис. 3.4) хорошо описывается, как и для экситонных линий в полупроводниковых кристаллах [3.7], выражением

$$E_m = E_0 - A \operatorname{cth} \hbar\omega_0/kT. \quad (3.1)$$

При подгонке параметров аналитической зависимости методом наименьших квадратов варьировалось значение  $\hbar\omega_0$ . Из формулы (3.1) следует, что температурная зависимость положения экситонного уровня  $n = 1$  в LiH обусловлена взаимодействием экситонов с фононами, имеющими эффективную энергию  $\hbar\omega_0 = 16,6 \text{ мэВ}$ . Сравнение с фононным спектром LiH [3.8] показывает, что расчетное значение  $\hbar\omega_0$  попадает



в область акустических фононов. На линейном участке 140 – 300 К температурный коэффициент смещения основного пика  $n = 1$  в спектре отражения составляет  $\partial E/\partial T = -2,0 \cdot 10^{-4}$  эВ/К.

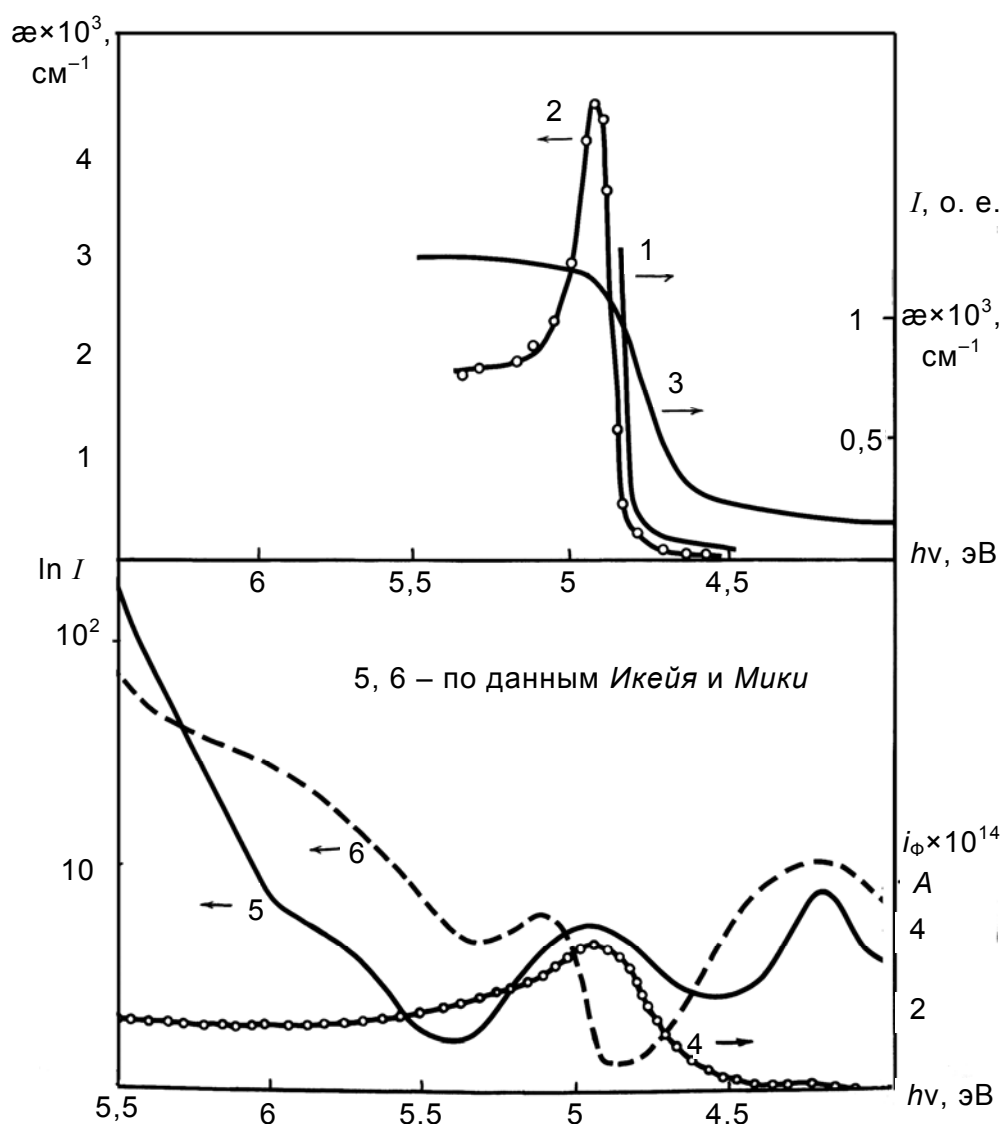


Рис. 3.2. Спектры поглощения LiH (1), KBr – LiH (2), возбуждения фосфоресценции LiH:Cl (3) и фотопроводимости LiH при 295 (4), 77 (5) и 11 К (6)

Из нормированных (в абсолютных единицах) СО методом *Крамерса–Кронига* были рассчитаны спектры оптических постоянных [3.9]. В частности, значение коэффициента поглощения в максимуме полосы составило  $3,5 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>, а полуширина 11 мэВ.

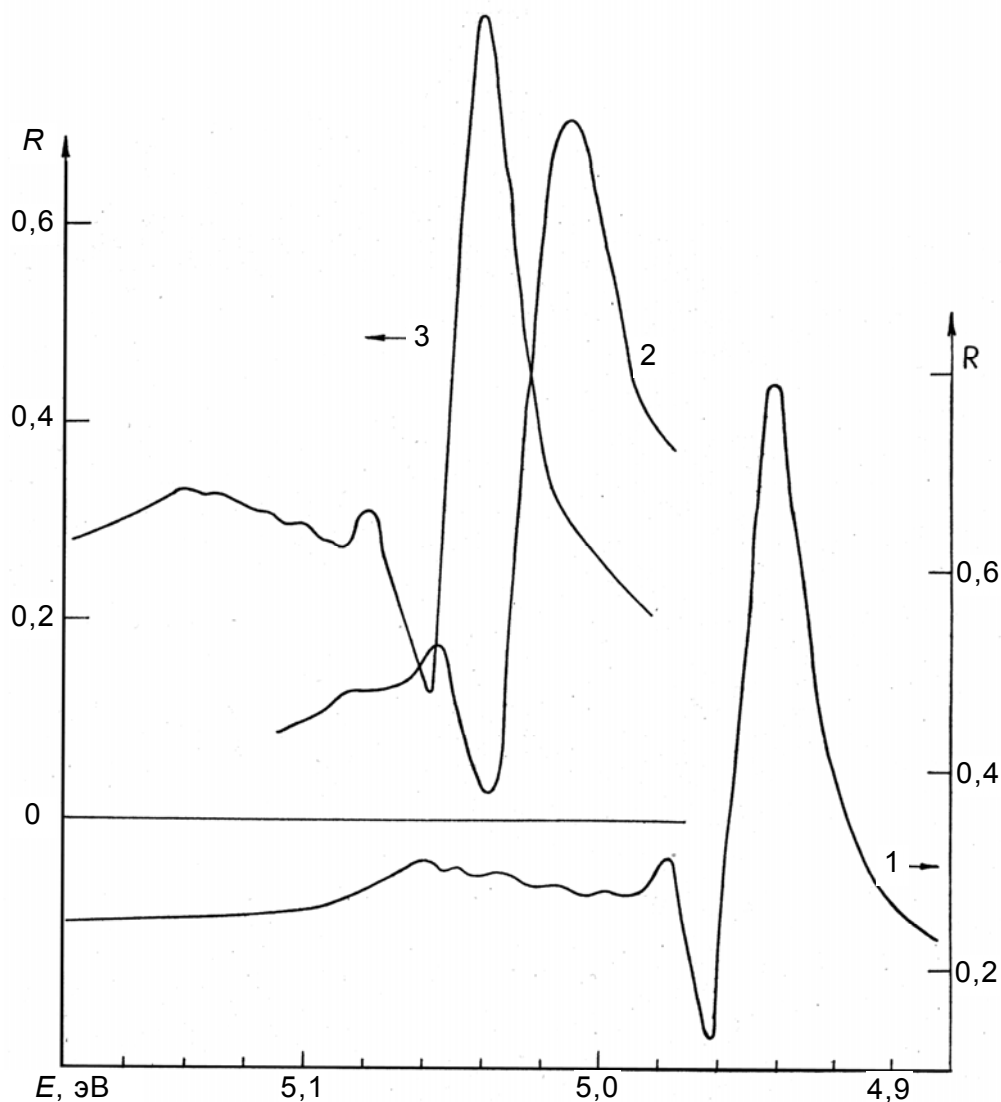


Рис. 3.3. Спектры отражения LiH (1),  $\text{LiH}_{0,6} - \text{LiD}_{0,4}$  (мол. %) (2), LiD (3) при  $T = 4,2$  К. Угол падения света  $4^\circ$

Наличие структурно нечувствительных двух пиков в низкотемпературных СО всех исследуемых кристаллов, большое значение коэффициента поглощения в максимуме длинноволнового пика, характерная температурная зависимость их энергетического положения, отсутствие таких пиков в расчетах зонной структуры LiH позволили связать их с оптическим проявлением экситонных состояний. Большое значение статической диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_0 = 12,9$  и  $14,0$  для LiH и LiD) служит указателем на то, что реализуется модель экситонов большого радиуса *Ванье-Мотта* [3.10]. Однако в СО наблюдается только два узких пика, поэтому не совсем корректно применять для них формулу водородоподобной серии, описывающей положение экситон-

ных уровней. Поэтому нами для определения энергии связи экситона  $R$  и минимальной энергии межзонных переходов  $E_g$  из температурных зависимостей СО была определена энергия термической ионизации состояния  $n = 2$ , равная 10,5 мэВ (см. вставку на рис. 3.4). Это значение хорошо согласуется с величиной  $R/4 = 10,7$  мэВ, полученной из положения экситонных уровней  $n = 1$  и  $n = 2$  согласно водородоподобной серийной зависимости. Параметры экситонов в такой модели представлены в табл. 3.1. Радиус основного состояния экситона  $r_1$  и относительная приведенная масса  $\mu/m_e$  рассчитывались при этом по известным формулам экситонов Ванье–Мотта [3.7, 3.10]. Отношение энергии связи экситона к энергии продольных оптических фононов  $R/\hbar\omega_0(LO) = 0,32$  для LiH намного меньше, чем для большинства кристаллов  $A_2B_6$ , где, как хорошо известно, реализуются экситоны большого радиуса [3.7, 3.11]. В этом случае при оценке параметров экситонов в этой модели оправдано использование статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ . Поэтому в LiH для экситонов поляронные, а следовательно, неводородоподобные поправки должны быть малы, несмотря на относительно большой радиус основного состояния ( $r/a = 3,05$ , где  $a$  – параметр решетки кристалла). Дальнейшие работы по изучению свечения свободных экситонов (СЭ) и резонансному комбинационному рассеянию (РКР) в LiH, см. например [3.12, 3.13], подтвердили предложенную модель экситонов большого радиуса.

Кристаллы LiH имеют уникальную возможность изотопического замещения как аниона, так и катиона, причем замена водорода на дейтерий приводит практически к 100 % увеличению атомного веса аниона. Для изучения влияния изотопического замещения на структуру ЭВ и параметры экситонов были исследованы СО кристаллов, состоящих из различных комбинаций изотопов, а также смешанные кристаллы LiH(D)–LiF (см. табл. 3.1).

СО кристаллов LiD имеет те же структурные особенности, что и LiH, но смещен в коротковолновую область. В максимуме основного пика коэффициент отражения  $R = 80$  %, полуширина пика 26 мэВ, рассчитанный коэффициент поглощения имеет значение  $4,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 4,2$  К. Как и в LiH, с ростом температуры от  $T = 4,2$  К пики  $n = 1$ ,  $n = 2$  смещаются в длинноволновую сторону с различными скоростями, что указывает на зависимость энергии связи экситонов

(т. н. экситонного *Ридберга*) от температуры. Параметры зависимости  $E = f(T)$  представлены на рис. 3.4.

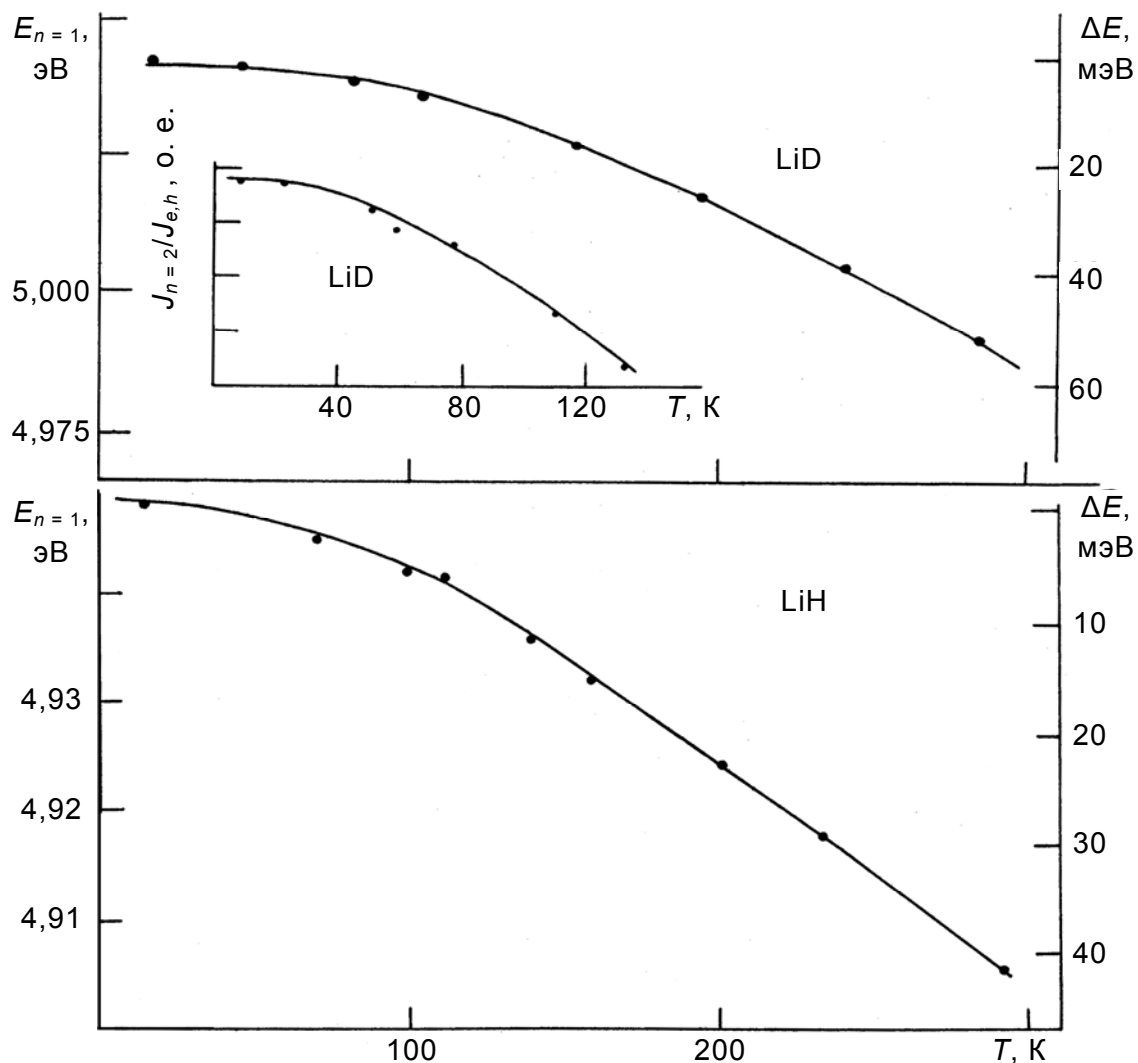


Рис. 3.4. Температурная зависимость положения экситона  $n = 1$  в СО LiH и LiD. Сплошная линия – результат аппроксимации кривой, описываемой формулой (3.1) с параметрами: для LiH  $E_0 = 4,969$  эВ,  $A = 0,020$  эВ,  $\hbar\omega_0 = 17$  мэВ; для LiD  $E_0 = 5,115$  эВ,  $A = 0,073$  эВ,  $\hbar\omega_0 = 32$  мэВ. На вставке – температурная зависимость отношения интенсивностей экситона  $n = 2$  и межзонных переходов в спектре отражения

В области 140 – 300 К, где зависимость близка к линейной, коэффициент температурного смещения  $\partial E/\partial T = -3,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Из всего этого следует, что для LiD так же реализуется модель экситонов большого радиуса, но экситонные уровни относительно LiH испытывают

коротковолновый сдвиг, возрастает энергия связи экситона, его относительная приведенная масса.

Аналогичные исследования на концентрационной серии смешанных кристаллов  $\text{LiH}_x\text{--LiD}_{1-x}$  показали, что экситонный уровень  $n = 1$  лежит между значениями энергий, соответствующих положению такого уровня в LiH и LiD, причем его энергетическое положение нелинейно зависит от концентрации изотопов. То же самое относится к основным параметрам экситонов в смешанных кристаллах  $\text{LiH}_x\text{--LiD}_{1-x}$  (см. рис. 3.3, табл. 3.1).

Таблица 3.1

Энергия экситонных уровней и параметры экситонов в кристаллах LiH различного изотопного состава и в смешанных кристаллах LiH(D) – LiF [3.17]

| Кристалл                             | $T, \text{ K}$ | $E_{n=1}, \text{ эВ}$ | $E_{n=2}, \text{ эВ}$ | $R, \text{ мэВ}$ | $E_g, \text{ эВ}$ | $\mu/m_e$ | $r_1, \text{ \AA}$ |
|--------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-----------|--------------------|
| LiH                                  | 80             | 4,944                 | 4,976                 | 42,7             | 4,987             | 0,52      | 12,4               |
|                                      | 4,2            | 4,950                 | 4,984                 | 45,3             | 4,995             | 0,55      | 11,7               |
| LiD                                  | 80             | 5,040                 | 5,078                 | 50,7             | 5,091             | 0,73      | 9,6                |
|                                      | 4,2            | 5,043                 | 5,082                 | 52,0             | 5,095             | 0,75      | 9,4                |
| $^6\text{LiH}$                       | 80             | 4,941                 | 4,972                 | 41,3             | 4,982             | 0,51      | 12,6               |
| $^6\text{LiH}$                       | 80             | 5,038                 | 5,075                 | 49,3             | 5,087             | 0,71      | 9,9                |
|                                      | 4,2            | 5,041                 | 5,079                 | 50,7             | 5,0092            | 0,73      | 9,6                |
| $\text{LiH}_{0,6}\text{--LiD}_{0,4}$ | 80             | 5,012                 | 5,048                 | 48,0             | 5,060             | 0,59      | 11,0               |
| $\text{LiH--LiF}$<br>(0,01 мол. %)   | 80             | 4,948                 | 4,982                 | 45,3             | 4,993             | 0,55      | 11,7               |
| $\text{LiH--LiF}$<br>(1 мол. %)      | 80             | 4,994                 | 5,038                 | 58,7             | 5,053             | 0,72      | 9,0                |
| $\text{LiH--LiF}$<br>(1 мол. %)      | 80             | 5,064                 | 5,112                 | 64,0             | 5,128             | 0,92      | 7,6                |

Изотопическое замещение катиона  $^7\text{Li} \rightarrow ^6\text{Li}$  (доля  $^6\text{Li}$  по сертификату в металлическом литии составляла 90,3 %) наоборот приводит к смещению экситонных уровней в длинноволновую сторону, сопровождается уменьшением энергии связи и приведенной массы экситона. Энергетическое положение экситонных уровней, параметры экситона заметно меняются и в смешанных кристаллах LiH(D)–LiF (см. табл.

3.1), причем сдвиги уровней уже заметны при концентрации фтора 0,01 мол. %.

Температурное и изотопическое изменение энергетики экситонных уровней  $E_{n=1}$ ,  $E_{n=2}$ , энергии  $E_g$  и экситонного Ридберга  $R$  в кристаллах LiH(D) может определяться либо изменением постоянной решетки, либо экситон-фононным взаимодействием [3.14]. Решающими экспериментами для выяснения причины этих сдвигов явились исследования низкотемпературных СО при высоком (до 13 кбар) гидростатическом давлении. Результаты этих экспериментов представлены в работах [3.15, 3.16] (см. рис. 3.5).

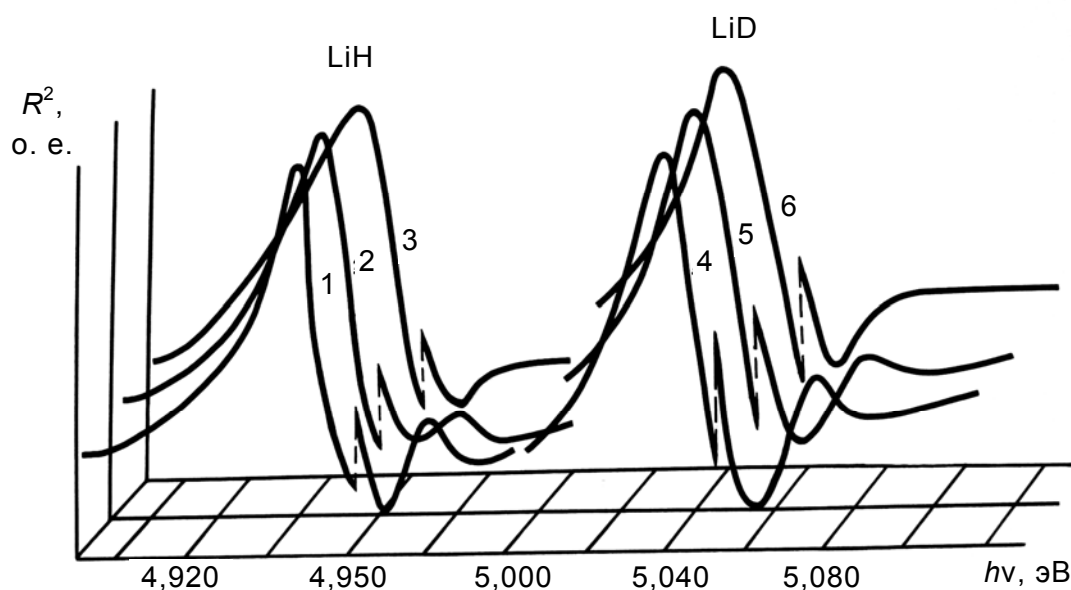


Рис. 3.5. Спектры отражения кристаллов LiH (1 – 3) и LiD (4 – 6) при  $T = 78$  К при различных давлениях:  $10^{-3}$  (1, 4); 5,1 (2); 11,7 (3); 8,6 (5); 12 кбар (6)

Некоторое противоречие с водородоподобной моделью состоит и в том, что в соответствии с ней увеличение расстояния между линиями  $E_{n=1}$  и  $E_{n=2}$  с ростом давления, которое наблюдается в эксперименте, должно приводить к увеличению расстояния между  $E_{n=2}$  и электронно-дырочным континуумом. Однако эксперимент показывает, что происходит снижение интенсивности линии отражения из-за ионизации уровня  $E_{n=2}$  при его сближении с областью межзонных переходов при увеличении давления. Но поскольку линия  $E_{n=2}$  не сдвигается, ее тушение свидетельствует о том, что ширина запрещенной зоны  $E_g$

уменьшается с ростом давления. Ширина запрещенной зоны в кристаллах LiH и LiD уменьшается медленно, а ее производная по давлению имеет отрицательный знак. Это характерно для барического изменения  $E_g$  в  $X$ -точке зоны Бриллюэна. Этот факт косвенно подтверждает зонные расчеты LiH, предсказывающие положение края прямых межзонных переходов на границе зоны Бриллюэна в  $X$ -точке.

Связь между температурным сдвигом экситонных уровней при постоянном давлении  $(\partial E/\partial T)_p$ , сдвигом  $(\partial E/\partial T)_V$ , обусловленным экситон-фоонным взаимодействием, и барическим сдвигом  $(\partial E/\partial P)_T$  при постоянной температуре, связанным с изменением постоянной решетки, определяется выражением [3.18]:

$$(\partial E/\partial T)_p = (\partial E/\partial T)_V - 3\alpha(T)/\chi(T) \cdot (\partial E/\partial P)_T, \quad (3.2)$$

где  $\alpha(T)$  – коэффициент линейного расширения;  $\chi(T)$  – изотермическая сжимаемость. Величина  $(\partial E/\partial T)_p$  определена нами выше из температурных зависимостей СО. Величина барических сдвигов определена из измерений СО при гидростатическом давлении при  $T = 80$  К, результаты представлены в табл. 3.2. Основываясь на ее данных, оценим, какую роль играет изменение постоянной решетки при переходе от LiH к LiD в положении экситонных уровней, энергии  $E_g$  и  $R$ . Согласно [3.19] при  $T = 80$  К изменение постоянной решетки  $a$  при переходе от LiH к LiD составляет  $\Delta a = -0,0156 \text{ \AA}$ . Из определения изотермической сжимаемости:

$$\chi(T) = V^{-1} \cdot (\partial V/\partial P)_T = 3/a \cdot (\partial a/\partial P)_T. \quad (3.3)$$

Так как  $\chi = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$  при  $T = 80$  К [3.19], легко определить, какое давление необходимо приложить к LiH, чтобы его постоянная решетки была равна постоянной решетки недеформированного LiD:  $P = 3,84 \text{ кбар}$ . Используя это значение и данные табл. 3.1, можно вычислить сдвиги, обусловленные только изменением постоянной решетки:  $E_{n=1} = 0,46 \text{ мэВ}$  ( $-0,5 \%$ );  $E_{n=2} = 0,85 \text{ мэВ}$  ( $0,8 \%$ );  $E_g = 1,3 \text{ мэВ}$  ( $1,2 \%$ );  $R = 1,73 \text{ мэВ}$  ( $22 \%$ ).

Отсюда следует, что изменение параметра решетки незначительно оказывает влияние на экситонные уровни и параметры экситонов (для пика  $n = 1$  сдвиг даже с противоположным знаком). Их изменение

при изотопическом переходе от LiH к LiD практически полностью определяется экситон-фононным взаимодействием.

Таблица 3.2

Параметры экситонов в гидростатически деформированных кристаллах LiH и LiD [3.17]

| Параметры экситонов                         | Кристалл             |                     |                     |                     |
|---------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                             | LiH                  |                     | LiD                 |                     |
|                                             | $P = 0$ кбар         | $P = 12,7$ кбар     | $P = 0$ кбар        | $P = 13,0$ кбар     |
| $E_{n=1}$ , эВ                              | $4,9440 \pm 0,0003$  | $4,9420 \pm 0,0005$ | $5,0400 \pm 0,0003$ | $5,0400 \pm 0,0003$ |
| $E_{n=2}$ , эВ                              | $4,9760 \pm 0,0003$  | $4,9785 \pm 0,0005$ | $5,0780 \pm 0,0003$ | $5,0800$            |
| $(\partial E_{n1}/\partial P)_T$ , мэВ/кбар |                      | $-(0,12 \pm 0,02)$  |                     | $-(0,18 \pm 0,04)$  |
| $(\partial E_{n2}/\partial P)_T$ , мэВ/кбар |                      | $0,22 \pm 0,03$     |                     | $0,19 \pm 0,03$     |
| $R$ , мэВ                                   | $42,7 \pm 0,5$       |                     | $50,7 \pm 0,5$      | $57,3 \pm 0,5$      |
| $(\partial R/\partial P)_T$ , мэВ/кбар      | $0,45 \pm 0,05$      |                     | $0,51 \pm 0,05$     |                     |
| $E_g$ , эВ                                  | $4,987 \pm 0,001$    | $4,992 \pm 0,001$   | $5,091 \pm 0,001$   | $5,095 \pm 0,001$   |
| $(\partial E_g/\partial P)_T$ , мэВ/кбар    | $0,34 \pm 0,03$      |                     | $0,34 \pm 0,04$     |                     |
| $E_{hd \text{ отр}}$ , эВ                   | $-(0,1 \pm 0,01)$    |                     | $-(0,16 \pm 0,01)$  |                     |
| $E_{hd \text{ свеч}}$ , эВ                  | $-(0,089 \pm 0,005)$ |                     |                     |                     |

*Примечание:*  $E_{hd \text{ отр}}$  – деформационный потенциал, определенный из спектров отражения,  $E_{hd \text{ свеч}}$  – деформационный потенциал, определенный из спектров вторичного свечения

Используя уравнение (3.2), определим вклад каждой составляющей в температурную зависимость энергии связи экситона  $R$  и положение экситонных уровней. Из измерений температурных зависимостей СО имеем при  $T = 80$  К  $(\partial E/\partial T)_P = -1,0 \pm 10^{-4}$  эВ/К, согласно [3.19]  $\alpha(T) = 6 \cdot 10^{-6}$  К $^{-1}$ . Подставляя эти значения в уравнение (3.2), получаем, что температурное изменение энергии  $E_g$  на 98 % обусловлено экситон-фононным взаимодействием и только 2 % его связано с изменением постоянной решетки. Для энергии связи экситона получается 92 и 8 % соответственно (учитывая, что  $(\partial R/\partial T)_P = -3,5 \cdot 10^{-5}$  эВ/К).

На основании измеренного значения  $(\partial E/\partial P)_T$  вычислим величину гидростатического деформационного потенциала  $E_{hd}$  для исследуемых кристаллов. Согласно определению [3.20],  $E_{hd} = dE_g/d\ln V$ , иными



словами, величина гидростатического деформационного потенциала равна изменению ширины запрещенной зоны кристалла при данной температуре при увеличении объема его элементарной ячейки вдвое. Можно записать иначе:

$$E_{hd} = dE_g / d \ln V = V \cdot (dE_g / dV) = -\chi^{-1} \cdot (dE / dP)_T, \quad (3.4)$$

где  $\chi = V^{-1} \cdot (dV / dP)_T$  – изотермическая сжимаемость. Отсюда получаем  $E_{hd} = -(0,11 \pm 0,01)$  эВ и  $E_{hd} = -(0,16 \pm 0,01)$  эВ для LiH и LiD соответственно. Его отрицательное значение связано с тем, что мы работаем в области относительно малых давлений, где  $(\partial E_g / \partial P)_T > 0$ . Влияние более высоких давлений (до 330 кбар) на положение экситонного пика  $n = 1$  при 300 К изучено позднее в работе [3.21]. Действительно, как и в наших экспериментах для энергии  $E_g$  (при  $T = 300$  К экситоны испытывают термическую ионизацию и сдвиг уровня  $n = 1$  отражает барический сдвиг  $E_g$ ), при малых давлениях сдвиг оказывается коротковолновым, затем при 40 кбар меняет знак и далее линейен с коэффициентом  $(dE_{n=1} / dP)_T = -1,1$  мэВ/кбар.

Выясненный механизм изотопического сдвига экситонных уровней в LiH(D) позволяет объяснить нелинейную зависимость положения пика  $n = 1$  в СО смешанных кристаллов  $\text{LiH}_x - \text{LiD}_{1-x}$ . Если бы его положение определялось параметром решетки твердого раствора, то в соответствии с законом *Вегарда*, который выполняется для параметра решетки смешанных кристаллов  $\text{LiH}_x - \text{LiD}_{1-x}$ , эта зависимость должна быть линейной. Однако механизм, связанный с экситон-фононным взаимодействием, практически полностью определяет сдвиги экситонных уровней и обуславливает нелинейность этой зависимости. Положение линии  $n = 1$  в СО смешанных кристаллов  $\text{LiH}_x - \text{LiD}_{1-x}$  лежит в основе экспресс-метода определения их изотопного состава [3.15].

Модель экситонов большого радиуса в LiH находит хорошее подтверждение в спектрах люминесценции (СЛ) и резонансного комбинационного рассеяния (РКР), хорошо изученных для полупроводниковых кристаллов представителями школы *Е. Ф. Гросса* [3.22 – 3.24]. Краевое свечение LiH впервые было обнаружено при  $T = 67$  К в спектрах катодолюминесценции *И. Л. Куусманном* [3.25]. Практически одновременно в 1975 – 76 гг. резонансное свечение экситонов и его *ЛО*-повторений было найдено и в низкотемпературных спектрах фото-

люминесценции В. Г. Плехановым, А. А. О'Коннель-Брониным и В. А. Пустоваровым [3.26]. В дальнейшем оно наряду с резонансным комбинационным рассеянием было подробно изучено в работах В. Г. Плеханова, см. [3.8, 3.13].

При фотовозбуждении СЛ содержит свечение свободных экситонов (СЭ), смещенное на 20 мэВ относительно линии  $n = 1$  в СО, и ряд пиков, расположенных на эквидистантных расстояниях, равных энергии продольного оптического  $LO$ -фонона (рис. 3.6). Спектр экситон-фононной люминесценции (ЭФЛ) LiH при возбуждении синхротронным излучением представлен на рис. 3.7. Даже при  $T = 78$  К наблюдается до 5  $LO$ -повторений, бесфононная линия при таком возбуждении реабсорбирована поглощением кристалла. На основе обнаруженной структуры в СВЛ СЭ в LiH и LiD, некоторого смещения максимума ЭФЛ при изменении энергии возбуждения  $E_{exc}$  (энергия возбуждения варьировалась в области  $E_{exc} > E_g$ , здесь также отметим, что если варьировать  $E_{exc}$  в области  $E_{exc} < E_g$ , то положение пиков в спектрах вторичного свечения будет определяться резонансным комбинационным рассеянием), большой ширины линий  $LO$ -повторений, отражающих распределение СЭ по кинетическим энергиям, позволил авторам [3.27] по аналогии с полупроводниковыми кристаллами [3.7, 3.23] сделать вывод о неравновесном характере свободных экситонов (СЭ) в LiH. СЭ в LiH обладают высокой эффективной температурой, т. е. полное тепловое равновесие между СЭ и кристаллической решеткой не устанавливается. Такое проявление кинетической энергии экситонов в спектрах ЭФЛ указывает на их движение и возможность передачи энергии примесным центрам. Это обстоятельство будет использовано в дальнейшем при рассмотрении динамики экситонов.

По аналогии с СО было изучено влияние гидростатического давления на низкотемпературные спектры ЭФЛ и РКР в LiH и LiD, определив тем самым независимым методом значения деформационных потенциалов. Были получены следующие значения сдвигов при  $T = 78$  К: для кристаллов LiH; для  $2LO$ -люминесценции ( $E_{exc} = 4,992$  эВ)  $dE_{2LO_{люм}}/dP = -0,73 \pm 0,05$  мэВ/кбар, для  $2LO$ -рассеяния ( $E_{exc} = 4,886$  эВ)  $dE_{2LO_{рас}}/dP = -0,46 \pm 0,04$  мэВ/кбар; для кристаллов LiD  $dE_{2LO_{рас}}/dP = -0,30 \pm 0,05$  мэВ/кбар. Так как смещение  $2LO$ -линии люминесценции происходит как из-за сдвига экситонного уровня, так и из-за изменения

энергии  $LO$ -фононов, а смещение  $2LO$ -линии рассеяния обусловлено только изменением энергии  $LO$ -фононов, то разность  $dE_{2LO_{\text{люм}}}/dP - dE_{2LO_{\text{рас}}}/dP = -0,27 \pm 0,05$  мэВ/кбар дает величину барического сдвига экситонного уровня  $n = 1$ . Отсюда расчет величины деформационного потенциала по формуле (3.3) дает значение  $E_{hd} = -(0,089 \pm 0,005)$  эВ.

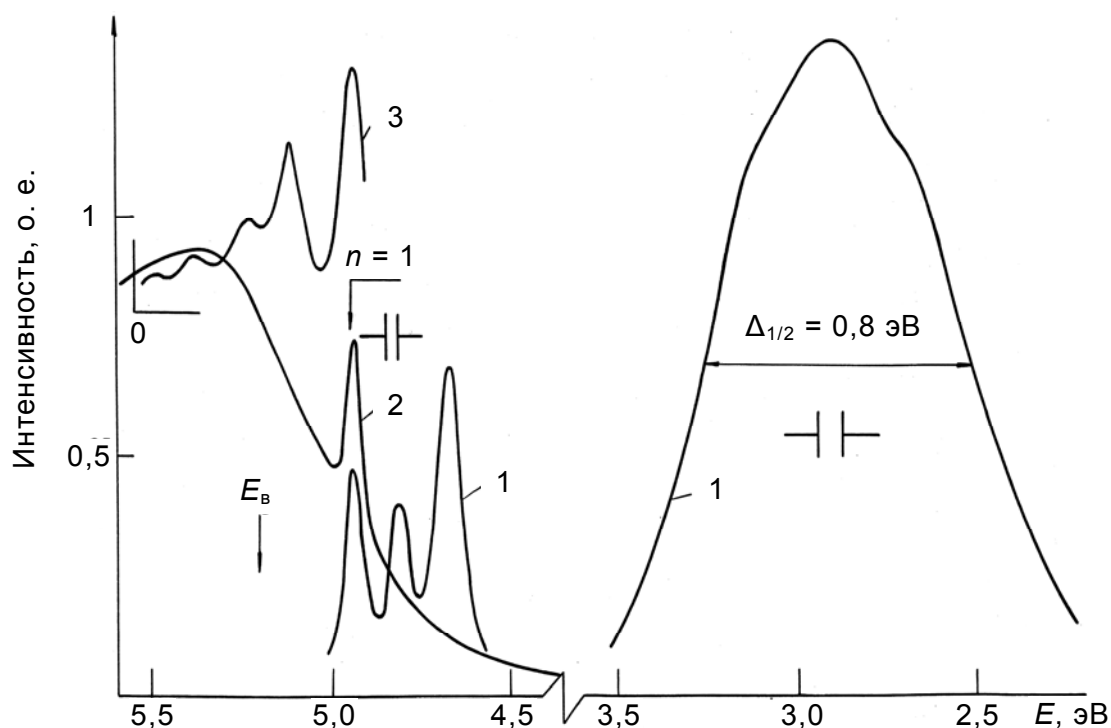


Рис. 3.6. Спектры фотолуминесценции кристаллов LiH при 4,2 К при возбуждении фотонами 5,2 эВ (1), спектр возбуждения люминесценции 3,2 эВ (2) и 2  $LO$ -повторения 4,68 эВ (3)

Различие значений деформационных потенциалов, полученных экспериментально по сдвигу экситонных линий в спектрах отражения и вторичного свечения вероятней всего связано с изменением формы дисперсионной поляритонной ветви в области «бутылочного горла» при сжатии, так как свето-экситонное взаимодействие для LiH имеет место и экспериментально доказано по продольно-поперечному расщеплению бесфононной линии вторичного свечения [3.8, 3.13]. С другой стороны, разные значения  $E_{hd}$  могут отражать непараллельный сдвиг экситонных уровней при сжатии, поскольку расчет  $E_{hd}$  по отражению предполагал такое допущение. Это допущение, вероятно, слишком грубое для малых сдвигов, так как форма линий отражения меняется, а линия  $n = 2$  падает по интенсивности с ростом давления [3.15].

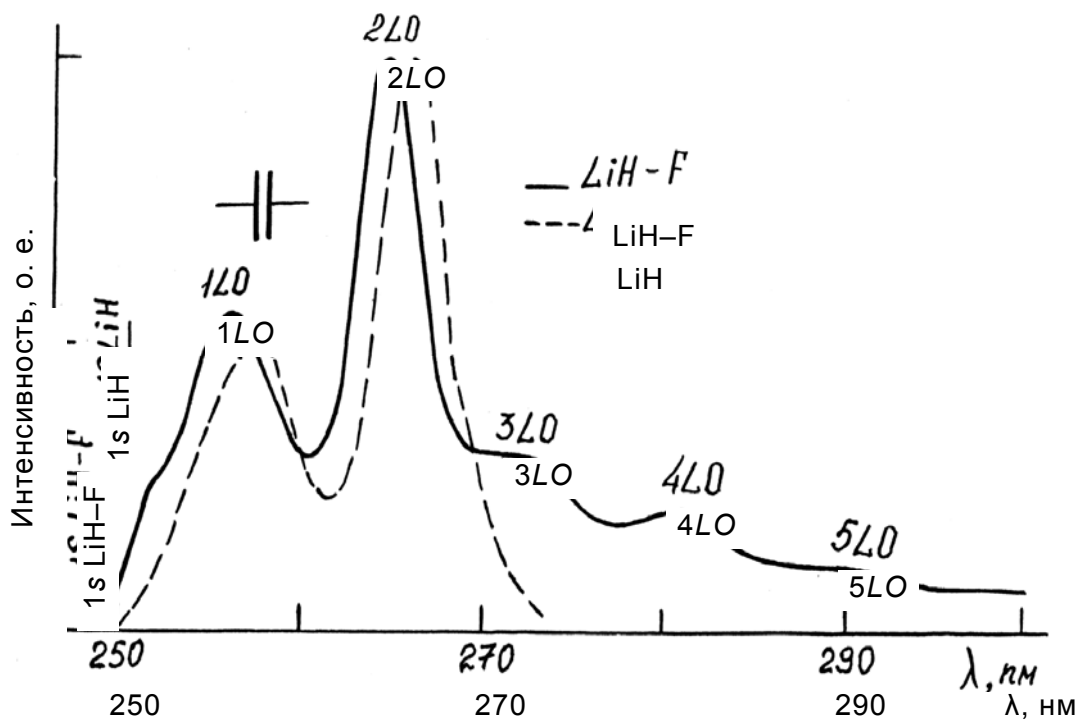


Рис. 3.7. Спектры экситон-фоонной люминесценции LiH и LiH – LiF (1,5 мас. %) при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением при  $T = 80$  К [3.70]

Барическое изменение энергии  $LO$ -фонона позволяет рассчитать постоянную Грюнайзена  $\gamma_i$  для отдельной моды:

$$\gamma_i = -d\ln\nu_i/d\ln V = -d\nu_i\nu_i / dV/V = -d\nu_i\nu_i / \chi dP, \quad (3.5)$$

где  $\nu_i$  – частота фонона,  $\chi$  – изотермическая сжимаемость. Получены значения  $\gamma_i = 0,55 \pm 0,05$  и  $\gamma_i = 0,48 \pm 0,05$  для LiH и LiD соответственно [3.17]. Такие малые значения  $\gamma_i$  указывают на малый ангармонизм колебаний при  $T = 80$  К (интегральное значение постоянной Грюнайзена с учетом вклада акустических фононов, вычисленное из упругих свойств LiH и LiD, равно 1,24 и 1,6 соответственно [3.8]).

### 3.2.2. Связанные экситоны большого и малого радиуса, их проявление в спектрах вторичного свечения

Одним из основных свойств экситонов является их способность двигаться по кристаллической решетке. В приближении эффективной массы они представляют из себя квазичастицы с определенным значе-

нием волнового вектора  $K$ , определяющим квазиимпульс и кинетическую энергию экситонов. При движении по кристаллу экситон взаимодействует с фононами, и если короткодействующее взаимодействие с акустическими фононами велико, он может быть захвачен локальной деформацией решетки и перейти в автолокализованное состояние. Захват экситона может инициироваться также короткодействующим полем какого-либо дефекта (примеси), в этом случае образуется связанный экситон (СВЭ) [3.28]. Представление о СВЭ приемлемо для экситонов *Ванье*, если при захвате экситонов на изовалентной примеси не происходит релаксации решетки и экситон остается в состоянии большого радиуса. Такая ситуация типична для полупроводниковых кристаллов, где экспериментально обнаружены СВЭ большого радиуса [3.7]. Возможна релаксация СВЭ *Ванье* с образованием возбуждения малого радиуса. Такой релаксированный СВЭ соответствует модели *Френкеля* и представляет собой возбужденное состояние центра. По сути дела он утрачивает основные признаки экситона и является локализованным возбуждением. Такой случай характерен для большинства ЩГК [3.29]. Возможно также рекомбинационное образование СВЭ при первоначальной локализации одного из носителей. И в этом случае образуются СВЭ большого радиуса (полупроводники) или сильно локализованные состояния СВЭ, характерные для ионных кристаллов [3.28].

Для LiH связанные на дефектах кристаллической структуры экситоны большого радиуса наблюдались впервые при изучении краевой катодолюминесценции [3.8, 3.30]. В [3.31] они были обнаружены по спектрам ЭФЛ в смешанных кристаллах LiH – LiF. Связанные на примеси экситоны большого радиуса впервые были изучены для LiH – Mg по СЛ и РКР, см. например, [3.33]. Во всех этих случаях СВЭ малого радиуса не изучались.

Проявление СВЭ исследовалось на примере кристаллов LiH с гомологическими примесями Na и K, а также в кристаллах LiH:Mg с содержанием примесей  $10^{-3} - 10^{-1}$  мол. % [3.71 – 3.73]. Спектр краевой люминесценции LiH:Na при  $T = 4,2$  К при межзонном возбуждении не отличается от СЛ чистых кристаллов, но выход свечения намного ниже. Положение максимума  $2LO$ -повторения и его интенсивность зависят от энергии возбуждения, рис. 3.8 (кривые 1–3 нормированы на спектры поглощения и отражения). С уменьшением энергии возбуж-

дения  $2LO$ -максимум испытывает вначале нелинейный сдвиг с ростом интенсивности  $2LO$ -свечения. После резонансного усиления его выхода при 4,90 эВ сдвиг приобретает линейную зависимость от энергии возбуждения  $E_e$  и отражает процессы РКР второго порядка. Значительная протяженность спектра возбуждения  $2LO$ -рассеяния LiH:Na от экситонного резонанса, перекрывающая не только *Урбаховский* хвост ДКФП, но и коротковолновую часть области прозрачности (сравни кривые 1 и 3), позволяет полагать, что промежуточными состояниями в РКР являются СВЭ большого радиуса с положением резонансного уровня при 4,90 эВ, что на 50 мэВ ниже энергии основного  $n = 1$   $s$ -состояния свободных экситонов. Заметим, что резонансный уровень СВЭ в LiH:Mg согласно [3.33, 3.34] расположен на 130 мэВ ниже  $n = 1$   $s$ -состояния СЭ. Аналогичная ситуация наблюдается и в кристаллах LiH:K, при этом положение резонансного уровня СВЭ не глубже, чем в LiH:Na (рис. 3.8).

Помимо краевого свечения СЭ в СЛ LiH:Na, LiH:K наблюдаются широкие бесструктурные полосы со значительным стоксовым сдвигом, указывающие на излучение релаксированных ЭВ (рис. 3.8). В обоих случаях обращает на себя внимание наличие в СВЛ эквидистантной  $LO(\Gamma)$ -фононной структуры, которая примыкает к ДКФП. Отметим также, что СЛ практически идентичны как при селективном создании экситонов или отдельных ЭДП, так и при непосредственном создании околопримесных ЭВ возбуждением фотонами с энергией около 4 эВ, соответствующей максимуму СВЛ. В [3.9, 3.36] методом ЭПР установлено (эксперименты выполнены в университете г. Тарту совместно с Ю. Ю. Халдре), что в облученных кристаллах LiH:Na возникают атомы  $Na^0$ . Поэтому полосу возбуждения 3,96 эВ можно сопоставить с переносом электрона с иона водорода на ион натрия, а свечение 2,7 эВ интерпретировать как излучательную аннигиляцию ЭВ около ионов  $Na^+$ , т. е. можно говорить о прямом создании релаксированных СВЭ малого радиуса. Причем такие состояния могут возникать, исходя из анализа результатов, представленных на рис. 3.9, и при рекомбинационном создании околопримесных ЭВ: рекомбинация дырок с электронами, локализованными на ионах  $Na^+$  (атомами  $Na^0$ ), дает свечение 2,7 эВ. Увеличение радиуса изовалентного примесного иона вызывает понижение энергии СВЭ, тогда как в некоторых ЩГК (KCl) наблюдает-

ся обратная тенденция. Анализ этой ситуации, проведенный нами в [3.37], позволяет предполагать, что это связано с увеличением величины отрицательной деформации, вызываемой примесным катионом большего, чем ион основания, радиуса в ближайшем окружении.

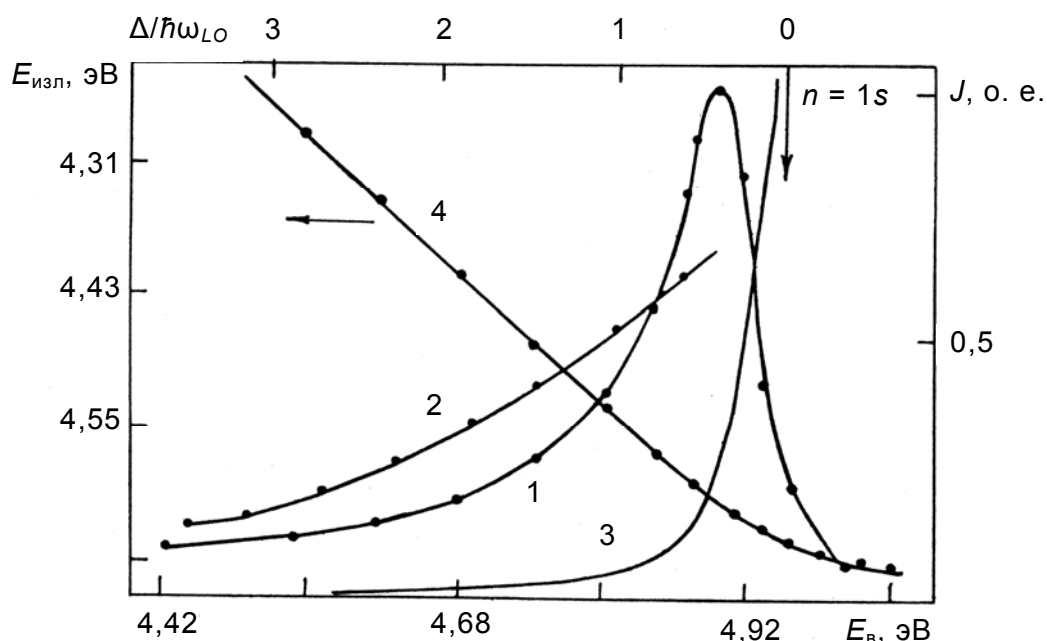


Рис. 3.8. Зависимость интенсивности 2LO-свечения LiH:Na (1), LiH:K (2) и LiH [3.35] (3) и энергетического положения максимума 2LO-свечения в LiH:Na (4) от энергии возбуждения при  $T = 80$  К

Широкополосная люминесценция LiH:Mg в зависимости от температуры, энергии возбуждения характеризуется двумя полосами свечения при 2,32 и 2,86 эВ; СВЛ для этих полос различен, рис. 3.10 (литературные данные о широкополосном свечении в этих кристаллах противоречивы [3.8, 3.15, 3.33]). Обращает на себя внимание наличие на коротковолновом спаде СЛ, как и для примесных центров в некоторых ЩГК [3.8], эквидистантной структуры с шагом, равным энергии  $LO(\Gamma)$ -фонона. Детальный анализ люминесцентных свойств LiH:Mg, а также кристаллов LiH нестехиометрического состава и с наведенными центрами окраски [3.37] позволил сопоставить полосу 2,32 эВ с излучательной аннигиляцией СВЭ около диполей  $Mg^{2+} V_c^-$  ( $V_c^-$  – катионная вакансия, компенсирующая избыточный заряд при введении в кристалл ионов  $Mg^{2+}$ ), а полосу 2,86 эВ предположительно с излучательной аннигиляцией СВЭ

около диполей  $V_a^+V_c^-$ . Оба свечения возникают, в частности, при рекомбинации электронов с дырками, локализованными на этих диполях. На это указывают СВЛ и спектр туннельной люминесценции после облучения LiH:Mg рентгеновским излучением при 4,2 К (см. подробнее [3.15]).

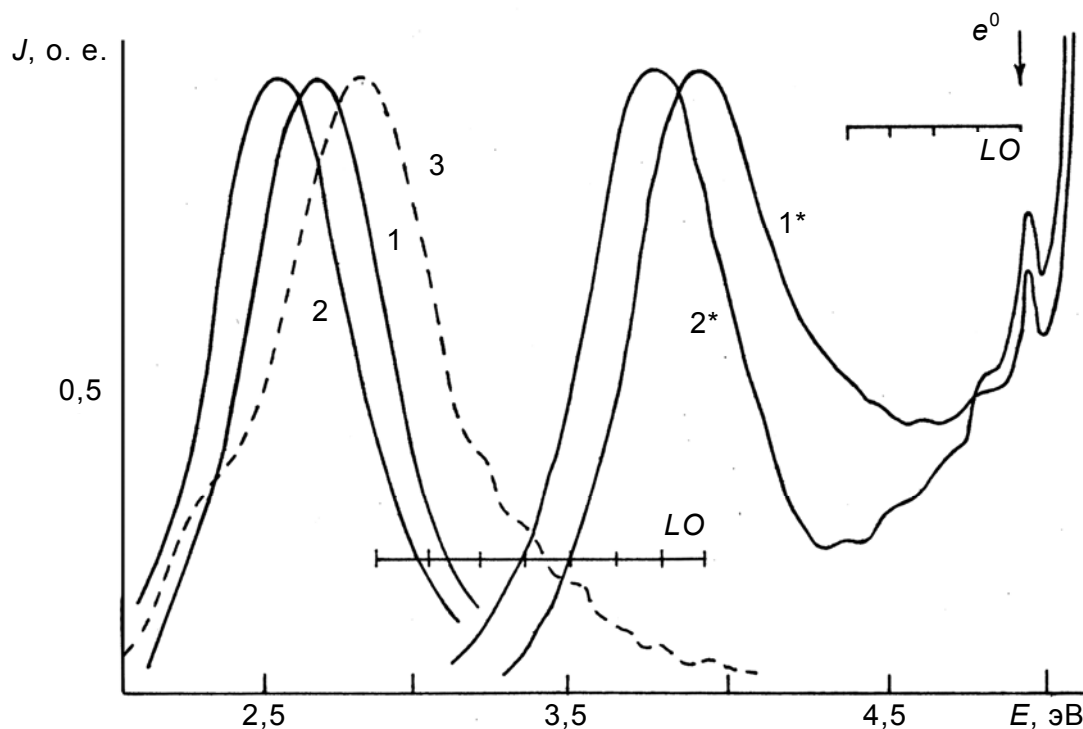


Рис. 3.9. Спектры люминесценции (1 – 3) и возбуждения люминесценции (1', 2') кристаллов LiH:Na (0,1 %) (1), LiH:K (0,1 %) (2), LiH:Mg ( $E_B = 4,94$  эВ) (3) при  $T = 80$  К

Таким образом, для СВЭ поляризационный характер взаимодействия также является актуальным, как и для СЭ. Это находит свое отражение в  $LO(\Gamma)$ -фононной структуре низкотемпературных СВЛ релаксированных СВЭ LiH:Na, LiH:K, LiH:Mg (рис. 3.6 и 3.7), спектрах РКР с участием СВЭ большого радиуса (рис. 3.8 и 3.10), спектрах люминесценции LiH:Mg.  $LO$ -структура в СВЛ этих кристаллов находится в той же области энергий, где наиболее значительно сечение РКР. Все это свидетельствует о большом радиусе СВЭ в этих кристаллах [3.71 – 3.73]. В этом отношении СВЭ в LiH имеют такие же свойства, как и СВЭ в полупроводниковых кристаллах.



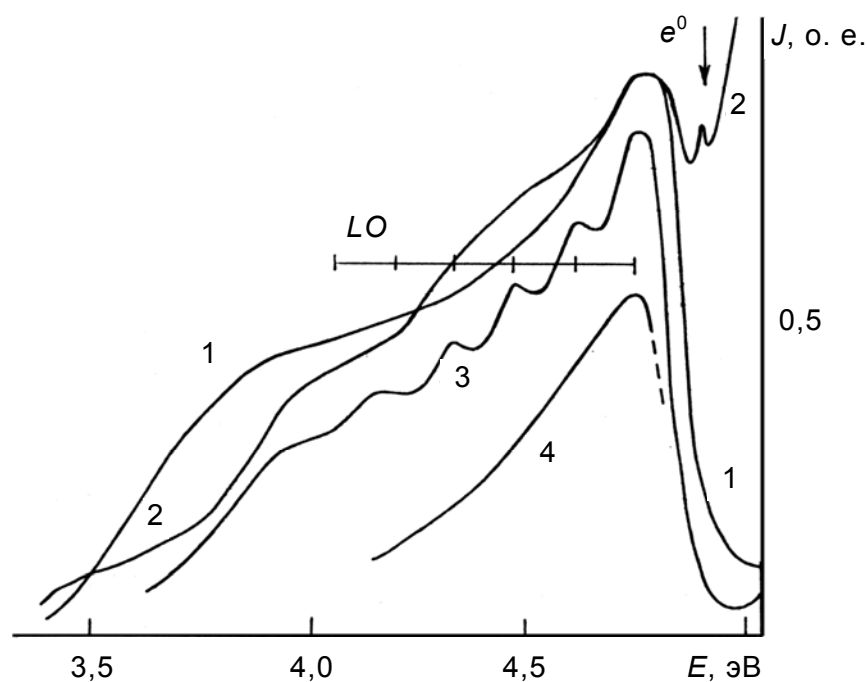


Рис. 3.10. Спектры возбуждения люминесценции 2,32 эВ (1); 2,86 эВ (2); 2,6 эВ (3) и спектр возбуждения 2LO-линии РКР [3.33] (4) кристаллов LiH:Mg при  $T = 80$  К (1,2,3) и  $T = 4,2$  К (3)

Вместе с тем широкие полосы с значительным стоксовым сдвигом в СЛ примесных кристаллах LiH свидетельствуют о наличии релаксированных СВЭ малого радиуса, для которых характерно взаимодействие с короткодействующими акустическими колебаниями. Свечение этих СВЭ обладает высоким квантовым выходом и имеет свойства СВЭ, характерные для ЩГК. Это обстоятельство наряду с малым квантовым выходом СВЭ большого радиуса относительно СЭ (для полупроводников ситуация противоположна [3.7]) указывает на эффективную безызлучательную релаксацию СВЭ большого радиуса в состояния малого радиуса. Такая релаксация должна сопровождаться потерей избыточной колебательной энергии СВЭ.  $LO(\Gamma)$ -фононная структура в приведенных спектрах указывает, что такая релаксация идет на предельных оптических фононах.

Поскольку для LiH:Na, LiH:K глубина мелкой ловушки меньше энергии продольных оптических фононов  $E_{\text{ловушки}} < \hbar\omega_{LO} = 140$  мэВ, образование стабильных состояний СВЭ, проявляющихся в спектрах люминесценции, маловероятно, выход свечения СВЭ большого радиуса низок. Имеются в основном метастабильные состояния СВЭ, прояв-

ляющиеся в спектрах РКР, которые релаксируют в состояния малого радиуса. Для  $\text{LiH:Mg}$   $E_{\text{ловушки}} > \hbar\omega_{LO}$ , вероятность образования СВЭ большого радиуса в этом случае более высока, что отражается в более высоком квантовом выходе их свечения. То есть критическая глубина мелкой ловушки  $E_{\text{кр}}$ , обеспечивающая локализованное состояние экситона, вероятно, равна энергии  $LO$ -фонона. Так как согласно [3.28]  $E_{\text{кр}} = 0,25 E_{\text{ex}}$  (где  $E_{\text{ex}}$  – ширина экситонной зоны), то оценка ширины экситонной зоны дает значение 0,56 эВ. Это значение согласуется с протяженностью осциллирующей структуры в спектре возбуждения люминесценции СЭ, которая как раз отражает термализацию горячих СЭ в экситонной зоне (рис. 3.6).

Глубина мелкой ловушки, отщепляемой от экситонной зоны соответствующей примесью, на наш взгляд, является основным фактором, определяющим СВЛ СВЭ малого радиуса. Совпадение максимумов СВЛ и сечения резонансного рассеяния в  $\text{LiH:Mg}$  (рис. 3.10) указывает, что основная плотность состояний связанных экситонов сосредоточена на локальном уровне, с которого далее идет релаксация в возбужденные состояния СВЭ малого радиуса. Для  $\text{LiH:Na}$ ,  $\text{LiH:K}$  глубина локального уровня мала и электронные возбуждения безызлучательно релаксируют в возбужденные состояния СВЭ малого радиуса, не «задерживаясь» на резонансном уровне. Отражением этого являются широкие полосы в СВЛ при 3,96 и 3,82 эВ, соответствующие прямому созданию СВЭ малого радиуса.

Следует, однако, отметить принципиальное отличие между свойствами релаксированных электронных возбуждений в кристаллах  $\text{LiH}$  и  $\text{ЩГК}$ . В  $\text{ЩГК}$  при низких температурах наблюдаются и автолокализованные дырки ( $V_k$ -центры) и автолокализованные экситоны (АЛЭ). Люминесценция АЛЭ в  $\text{ЩГК}$  классифицируется тремя группами (I, II и III) в порядке увеличения *Стоксова* сдвига [3.39]. Простейшая модель люминесценции АЛЭ I типа есть так называемый *on*-центр, когда АЛЭ представляет собой  $V_k + e^-$  конфигурацию. Типы II и III определяют две различные конфигурации так называемых *off*-центров. Свечения АЛЭ разных типов в  $\text{ЩГК}$  характеризуются люминесценцией с коротким временем затухания (единицы нс), которые формируют  $\sigma$ -полосы в спектрах свечения, и люминесценцией со временем затухания микро-миллисекундного диапазона, формирующей  $\pi$ -полосы. Степень релак-

сации АЛЭ коррелирует с параметром *Рабина–Клика*  $S/D$  (где  $S$  – расстояние между ионами галоида в направлении  $\langle 110 \rangle$ ;  $D$  – диаметр атома галоида). Установлено, что в кристаллах с большим значением параметра *Рабина–Клика*  $\sigma$ -полосы расположены по энергии на 1 – 2 эВ выше  $\pi$ -полос. В случае  $S/D < 0,35$   $\sigma$ - и  $\pi$ -компоненты имеют почти одинаковое спектральное положение. Такая идеология применима в ЩГК не только для АЛЭ, но и для экситонов, локализованных на примесных центрах.

В кристаллах LiH нет автолокализованных дырок ( $H^{2-} = V_k$ ), нет экспериментальных проявлений АЛЭ ( $H^{2-} + e^-$ ). Кроме того, волновые функции ионов  $H$  перекрываются вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  (параметр решетки LiH  $a = 4,08 \text{ \AA}$ ,  $r_H = 1,5 \text{ \AA}$ ,  $r_{Li^+} = 0,68 \text{ \AA}$ ), и, следовательно, параметр *Рабина–Клика* в LiH  $S/D < 0$ . Поэтому классификация полос люминесценции АЛЭ или локализованных на примеси экситонов, предложенная для ЩГК, не может быть использована для описания связанных экситонов малого радиуса в кристаллах LiH.

### 3.2.3. Миграция энергии к примесному центру

На примере ЩГК показано, что существуют два основных механизма передачи энергии примесным люминесцирующим центрам: электронно-дырочный и экситонный. Электронно-дырочный механизм передачи энергии хорошо выражен на примере кристаллов LiH:Mg. Как следует из анализа СВЛ, представленного на рис. 3.10, свечение 2,3 эВ при  $T = 4,2 \text{ K}$  эффективно возбуждается не только при оптическом создании ЭВ непосредственно около диполей  $Mg^{2+}-V_c^-$  (полоса 4,7 эВ), но и при создании отдельных ЭДП фотонами с энергией более 5,0 эВ. Последовательная рекомбинация на этих диполях дырок и электронов дает свечение примесного центра.

Экситонный механизм включает стадию миграции экситона по кристаллической решетке, захват на примеси и аннигиляцию его с возбуждением примесного центра. Поскольку в LiH экситоны имеют выраженный неравновесный характер, т. е. обладают кинетической энергией, на порядок превышающей энергию связи экситона [3.27], могут достаточно эффективно образовывать связанные экситонные состояния, то мы попытались определить миграцию СЭ по возбуждению свечения примесного центра [3.13, 3.15, 3.40 – 3.42].

В ионных кристаллах можно выделить четыре возможных экситонных механизма передачи энергии примесным центрам [3.43 – 3.46].

1. Резонансная передача энергии АЛЭ к пространственно удаленному примесному центру (излучательная или безызлучательная за счет диполь-дипольного или обменного взаимодействия).
2. Передача энергии путем диффузии термализованных релаксированных АЛЭ.
3. Передача энергии путем миграции нерелаксированных экситонов по кристаллической решетке до захвата их примесным центром.
4. Резонансная передача энергии примесным центрам от пространственно удаленного АЛЭ до их полной колебательной релаксации.

Как следует из рис. 3.9, свечение 2,7 эВ в кристаллах LiH:Na при низких температурах наблюдается не только при прямом создании ЭВ около ионов  $\text{Na}^+$  (полоса 3,96 эВ), но и при селективном создании экситонов (полоса 4,92 эВ), при этом СЛ в обоих случаях практически идентичен [3.15]. Анализ этой ситуации в соответствии с возможными экситонными механизмами передачи энергии показывает, что в LiH при низких температурах передача энергии осуществляется когерентно мигрирующими экситонами. Такая концепция согласуется с зависимостью выхода примесного свечения от температуры: с повышением температуры уменьшается коэффициент диффузии СЭ за счет рассеяния на акустических и оптических фононах. При минимально возможной концентрации натрия ( $4 \cdot 10^{-4}$  мол. %) в СЛ при селективном создании СЭ при  $T = 4,2$  К проявляются перекрывающиеся полосы – полоса свечения 3,2 эВ, связанная со свечением локализованных экситонов (в некоторых работах предполагалась связь его с проявлением АЛЭ [3.9, 3.15, 3.36]) и полоса примесного свечения 2,7 эВ. При увеличении концентрации натрия до 0,1 мол. % примесное свечение становится доминирующим.

Из сравнения площадей под спектрами излучения при создании СВЭ малого радиуса и СЭ при условии равенства числа возбуждающих квантов и их полного поглощения можно по аналогии с щелочными иодидами [3.44, 3.47] оценить эффективность передачи энергии СЭ при-

месному центру  $W$ . Для LiD:Na (0,12 мол. %) при  $T = 4,2$  К величина  $W = 0,17$ , что указывает на заметную эффективность этого механизма.

Зная выход свечения локализованных экситонов  $\eta_c$  и выход примесной люминесценции  $\eta_a$ , можно по аналогии с горячими дырками оценить пробег СЭ до локализации или до захвата примесью  $R$ , исходя из соотношения [3.48]:

$$\eta_a / \eta_c = R\sigma n, \quad (3.6)$$

где  $\sigma$  – сечение взаимодействия СЭ с примесью ( $\sigma = \pi a^2/4$  зависит от вида примеси;  $a$  – постоянная решетки);  $n$  – концентрация примесных центров (для LiH:Na при концентрации  $C_{Na} = 5 \cdot 10^{-3}$  мол. %  $n = 2,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

При  $T = 4,2$  К была получена для LiH:Na величина пробега СЭ до локализации  $R = 3,2 \cdot 10^4 \text{ \AA} = 8 \cdot 10^3 a$ . Он сравним с пробегами СЭ в щелочных иодидах, где также наблюдается когерентная миграция СЭ, например, в NaI:Tl, KI, RbI:Tl пробеги СЭ до автолокализации при  $T = 5$  К составляют  $4 \cdot 10^3 a$ ,  $2,4 \cdot 10^4 a$ ,  $1,3 \cdot 10^5 a$  соответственно [3.48]. Пробеги СЭ возрастают с понижением температуры, а также в кристаллах с соприкасающимися анионами. В LiH волновые функции ионов  $H^-$  перекрываются вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  (параметр решетки LiH  $a = 4,08 \text{ \AA}$ ,  $r_{H^-} = 1,5 \text{ \AA}$ ,  $r_{Li^+} = 0,68 \text{ \AA}$ ) и в LiH параметр Рабина–Клика  $S/D < 0$ . Напомним, параметр Рабина–Клика в ЦКГ характеризует степень релаксации АЛЭ:  $S$  – расстояние между ионами галоида в направлении  $\langle 110 \rangle$ ;  $D$  – диаметр атома галоида [3.39], т. е. в LiH осуществляется почти плотнейшая упаковка ионов водорода, что способствует миграции СЭ.

Принимая скорость равновесных СЭ в LiH как и для полупроводниковых кристаллов, например, в CdS, равной  $10^6 \text{ см/с}$  [3.49], можно оценить время жизни экситонов до локализации  $\tau_0$  и коэффициент диффузии  $D$ , полагая длину диффузионного смещения СЭ  $L$  равной пробегу СЭ до локализации:  $L = (D\tau_0)^{1/2}$ . Мы получили следующие значения при  $T = 4,2$  К:  $\tau_0 = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ ;  $D = 320 \text{ см}^2/\text{с}$ . Экспериментальная проверка значения  $\tau_0$  будет приведена в следующем разделе.

При когерентной миграции СЭ следует ожидать сохранение ориентации волнового вектора, что должно проявляться в поляризацион-

ных свойствах примесного свечения при первоначальной ориентации оптически созданных СЭ линейно-поляризованным светом [3.22]. Действительно в исследованных нами зависимостях степени поляризации  $P$  выделенного светофильтром примесного свечения кристаллов LiH с примесями Bi, Ge, Mg, Sn от энергии возбуждения при  $T = 80$  К отмечается возрастание значения  $P$  при изменении энергии возбуждения от внутрицентровых полос СВЛ (в этой области спектра  $P$  мало, а для LiH:Ge,Sn отрицательно:  $P = -5\%$ ) к области экситонного резонанса. Максимальное значение  $P = +16\%$  было получено для LiH:Bi при селективном создании СЭ при 80 К. С ростом температуры степень поляризации заметно уменьшалась [3.17]. Эти данные подтверждают сохранение оптической ориентации СЭ при их миграции, но малое значение  $P$  в отличие от полупроводниковых кристаллов [3.22] указывает, что помимо рассеяния СЭ на оптических и акустических фононах, сопровождаемого изменением направления волнового вектора, значительное рассеяние СЭ в LiH, по-видимому, происходит на дефектах кристаллической структуры.

#### **3.2.4. Зонная релаксация и время жизни свободных экситонов**

Полученная в предыдущем разделе оценка времени жизни СЭ в LiH при  $T = 4,2$  К долгое время не подвергалась экспериментальной проверке. Главным образом это было связано с техническими трудностями. Имеющиеся в настоящее время лазеры с пикосекундной длительностью импульса не охватывают нужный ( $E > 5$  эВ) диапазон энергий. Использование же электронных пучков пикосекундных ускорителей с энергией 200 – 400 кэВ не обеспечивает чистоту эксперимента, так как такое возбуждение приводит к эффективному образованию в LiH радиационно-индуцированных дефектов (РД). Это может вызывать диссоциацию СЭ на РД и сопровождаться уменьшением их времени жизни, что проявляется в уменьшении выхода ЭФЛ после электронного облучения. Кроме того, существующая доступная (по экспериментальной методике) электронная аппаратура при работе с электронными пучками не обеспечивает либо необходимого временного разрешения, либо необходимой спектральной чувствительности. В этом отношении использование синхротронного излучения (СИ) в сочетании с быстро-

действующей системой электронной регистрации является наиболее подходящим.

Определение времени жизни СЭ в LiH  $\tau_0$  мы проводили [3.62, 3.70] при  $T = 78$  К в полосах 1LO- и 2LO-фоонных повторений (рис. 3.7), поскольку на примере CdS известно [3.50], что  $\tau_0$  растет по мере удаления от экситонного резонанса. Мы стремились работать с минимальной плотностью СИ, обеспечивающей, с одной стороны, достаточную интенсивность ЭФЛ, а с другой – создание минимальной концентрации РД. Даже при  $T = 78$  К в спектре ЭФЛ при возбуждении СИ наблюдается до пяти фоонных повторений, что при обычном фотонном возбуждении наблюдать не удавалось, см. например, [3.8]. Это указывает на хорошее качество кристалла, минимальную для данного образца концентрацию ростовых дефектов, а также и РД, образующихся в процессе облучения СИ.

Кинетика затухания ЭФЛ практически повторяет возбуждающий импульс СИ. Анализ кинетики затухания ЭФЛ методом свертки показал, как для 1LO, так и для 2LO-повторений время затухания не превышает 100 пс. Это по порядку величины согласуется с расчетами времени жизни СЭ, проведенными в предыдущем разделе ( $\tau_0 = 3,2 \cdot 10^{-10}$  с). Кроме того, даже для СВЭ большого радиуса в кристаллах LiH:LiF нами не отмечено увеличение времени затухания ЭФЛ, хотя для CdS и ZnO такой эффект для СВЭ при лазерном возбуждении явно проявляется [3.50]. Для численного определения времени жизни СЭ в гидриде лития необходим импульс возбуждения еще более короткой длительности. Заметим, что экспериментально измеренное время жизни СВЭ малого радиуса в LiH:Na во много раз выше и при  $T = 4,2$  К составляет 14 мкс [3.51]).

Такое малое время жизни СЭ в гидриде лития ( $\tau_0 \leq 1 \cdot 10^{-10}$  с) может определяться несколькими причинами. Так как СЭ в LiH обладают кинетической энергией, то, как и для полупроводниковых кристаллов  $A_2B_6$  [3.50, 3.52], время жизни экситонов в зоне будет обусловлено процессами их релаксации на акустических фононах и процессами их безызлучательного распада в результате захвата собственными или примесными дефектами кристалла. Для CdS при  $T = 2$  К время, определяемое рассеянием на акустических фононах, составляет 5 пс и не зависит от степени дефектности кристалла. Полное же время жизни СЭ в зоне в зависимости от их массы составляет от 2,4 пс до 1,2 нс [3.52].

На взаимодействие СЭ с дефектами структуры в гидриде лития может указывать вид спектра ЭФЛ, содержащий запрещенную по закону сохранения волнового вектора достаточно интенсивную  $1LO$ -полосу ЭФЛ (рис. 3.6). Отношение интенсивности  $1LO/2LO$  в спектрах ЭФЛ кристаллов LiH, содержащих примесь или различного рода искусственно созданные дефекты кристаллической структуры (РД или ростового происхождения), практически не меняется. То есть, на наш взгляд, даже в наиболее совершенных кристаллах LiH существует достаточно высокая концентрация дефектов структуры и различные искусственные вариации дефектности происходят выше этой концентрации. Этот факт наряду с малым квантовым выходом ЭФЛ относительно полупроводниковых кристаллов, высокой эффективностью образования связанных экситонных состояний указывает, что процесс безызлучательной аннигиляции СЭ в результате захвата дефектами кристалла определяет в LiH время жизни СЭ в зоне.

Другим фактором, определяющим время жизни экситонов в LiH, имеющих энергию связи  $R = 45$  мэВ при  $T = 78$  К, могла бы быть термическая диссоциация экситонов. Однако из температурных зависимостей экситонных СО и спектров вторичного свечения следует, что процессы термической диссоциации экситонов при 78 К еще не эффективны. Кроме того, в кристаллах LiD, LiH – LiF, имеющих большую энергию связи экситонов (см. табл. 3.1), увеличения времени жизни СЭ в эксперименте не наблюдается.

В заключение раздела рассмотрим вопрос о возможности проявления автолокализованных электронных возбуждений в кристаллах гидрида лития. Энергетическая релаксация ЭВ может протекать как через излучательную аннигиляцию зонных ЭВ, так и через излучательную и безызлучательную аннигиляцию локализованных ЭВ.

Квантовый выход свечения свободных экситонов в LiH мал и не превышает  $10^{-3}$ , поэтому основной вклад в процессы релаксации связан с локализацией ЭВ. При локализации ЭВ около дефектов и примесей в зависимости от химической природы центра, степени электрон-фононного взаимодействия и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  среды возможно образование связанных состояний большого или малого радиуса. В полупроводниках, для которых сила электрон-фононного взаимодействия мала, а  $\epsilon$  велика, обычно образуются связанные состоя-



ния большого радиуса. В ионных диэлектриках, например, ЩГК, с сильным электрон-фононным взаимодействием и малым значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , как правило, образуются связанные состояния малого радиуса. Сильное электрон-фононное взаимодействие в этих кристаллах приводит к образованию ЭВ малого радиуса даже в регулярных участках решетки.

Долгое время считалось, что ближайшим аналогом гидрида лития являются ЩГК. Поэтому возникло естественное желание распространить такую аналогию и на процессы релаксации ЭВ. Было предпринято большое число попыток обнаружить свечение автолокализованных экситонов (АЛЭ) в чистых кристаллах LiH и LiD. Называлось несколько полос в спектрах люминесценции как возможные свечения АЛЭ. Однако, уже первые исследования показали принадлежность большинства полос продуктам коррозии поверхности LiH [3.53]. Эти полосы отсутствовали даже при сколе кристалла в воздухе, если образец быстро устанавливался в измерительную камеру. До последнего времени только полоса 3,2 эВ могла рассматриваться как свечение АЛЭ в низкотемпературных спектрах люминесценции. Вслед за японскими физиками такое предположение высказывалось и в наших первых работах. Основанием для этого служила большая интенсивность полосы 3,2 эВ в спектрах катодолюминесценции, где при мощном электронном возбуждении обычно доминируют собственные свечения. Периодически эта полоса появлялась в спектрах ФЛ и РЛ. Спектр возбуждения этого свечения, как это характерно для автолокализованных ЭВ, охватывал области экситонных и межзонных переходов гидрида лития. Но с первых же измерений накапливались противоречивые данные о свойствах этой полосы.

Это заставило провести исследования спектров люминесценции чистых кристаллов LiH со сколом в жидком гелии или в вакууме  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  Па. Оказалось, что выход этого свечения зависит от состояния поверхности и свечение возбуждается в области прозрачности кристалла. При исследовании катодолюминесценции была установлена зависимость интенсивности полосы 3,2 эВ от степени коррозии поверхности LiH и дозовая зависимость: по мере облучения кристалла электронами эта полоса появлялась и возрастала по интенсивности до максимального значения. Все это говорит о том, что полоса 3,2 эВ в спектрах катодолюминесценции является автолокализованным экситонным свечением.

долюминесценции кристаллов LiH связана с созданием радиационных дефектов в коррозионной пленке на поверхности LiH.

Таким образом, приведенные исследования люминесцентных свойств LiH показали, что в низкотемпературных спектрах свечения этих кристаллов нет полос люминесценции, связанных с излучением автолокализованных ЭВ. Энергетическая релаксация ЭВ протекает через локализацию их около примесей или дефектов. На это указывают и малое время жизни экситонов, и их высокая подвижность, а как будет показано ниже в следующих разделах, и большая ширина и валентной зоны, и зоны проводимости.

### 3.3. Оптическая, фотоэлектронная и люминесцентная ВУФ-спектроскопия

#### 3.3.1. Оптические спектры LiH и LiD в ВУФ-области

Несмотря на многочисленные расчеты электронной структуры LiH, экспериментальное изучение оптических констант и СВЛ в широкой области спектра успехов не имело вплоть до выполнения нами работ с применением синхротронного излучения [3.54 – 3.57]. Основная трудность изучения ВУФ-спектров LiH состоит в его высокой реакционной способности, в результате которой при взаимодействии с воздухом на поверхности кристалла образуются соединения LiOH, Li<sub>2</sub>CO и др., как выяснилось, полностью искажающие оптические спектры гидрида лития. Изучение влияния продуктов коррозии на ВУФ-спектры LiH, проведенное нами в [3.58, 3.59], позволило разработать методику сохранения чистой поверхности кристалла, заключающуюся в сколе кристалла в сверхвысоком вакууме (или при использовании иммерсионного криостата в жидком гелии) непосредственно перед измерениями.

Как видно из рис. 3.11, скол кристалла в безмасляном вакууме  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. не гарантирует сохранение поверхности гидрида лития. Особенно это проявляется в области 7 – 15 эВ, в экситонной области влияние продуктов коррозии значительно меньше, поскольку область фундаментального поглощения LiOH начинается с 6,2 эВ, LiOH CO – с 7,8 эВ. Поэтому запись CO проводилась с высокой скоростью за несколько секунд сразу после скола кристалла. Тем не менее, искажение CO в этом случае все же имело место. Это следует из сравнения со CO кристалла LiH, сколотого при  $T = 5$  К в вакууме  $1 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. (рис. 3.12,

кривая 2). Неизменность вида этого СО в течение по крайней мере 5–7 мин от момента скола (контроль велся по интенсивности наиболее чувствительного пика 14,7 эВ) в некоторой степени гарантирует качество измерений. Заметим, что монослой остаточных газов на свежесколотой поверхности LiH при таком вакууме мог образовываться примерно за 100 с [3.17].

На рис. 3.13 приведены спектры зеркального отражения в области 4 – 40 эВ кристаллов LiH, сколотых и измеренных в вакууме при  $T = 295$  К. Измерение спектров отражения выполнено с использованием синхротронного излучения. Существенной особенностью спектра отражения гидрида лития является крайне слабое отражение в области 17 – 40 эВ. Такое поведение обусловлено «бедной» структурой заполненных состояний гидрида лития, содержащих только два  $1s^2$ -состояния. Переходы из  $s$ -оболочки  $Li^+$  дают поглощение при энергии больше 58 эВ. На рис. 3.13 приведены также спектры отражения кристаллов LiOH,  $Li_2CO_3$  и кристаллов LiH, сколотых на воздухе. Кратковременный контакт «рабочей» поверхности LiH с атмосферой воздуха приводит к существенным изменениям спектра отражения.

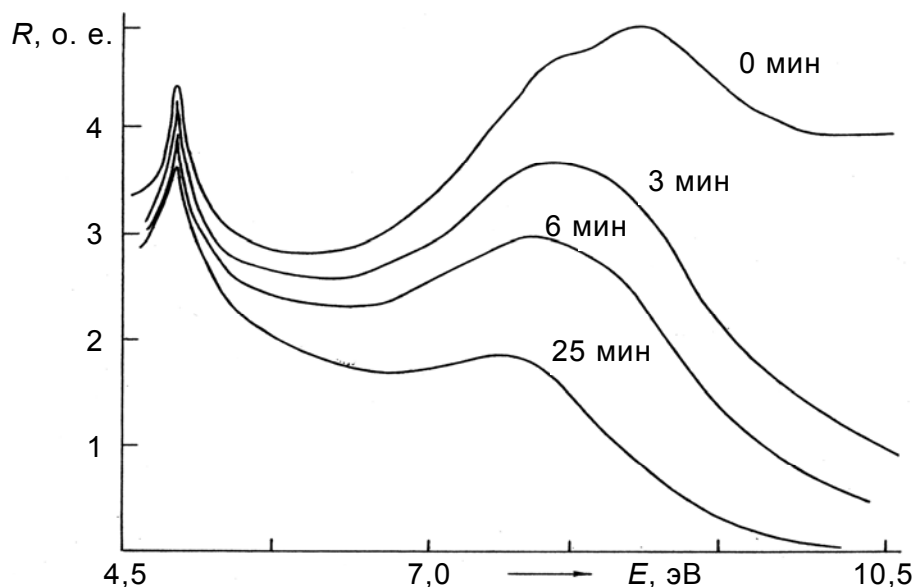


Рис. 3.11. Фрагмент спектров отражения LiH при  $T = 300$  К (угол  $3^\circ$ ). Скол в вакууме  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. Указано время измерения от момента скола [3.17]

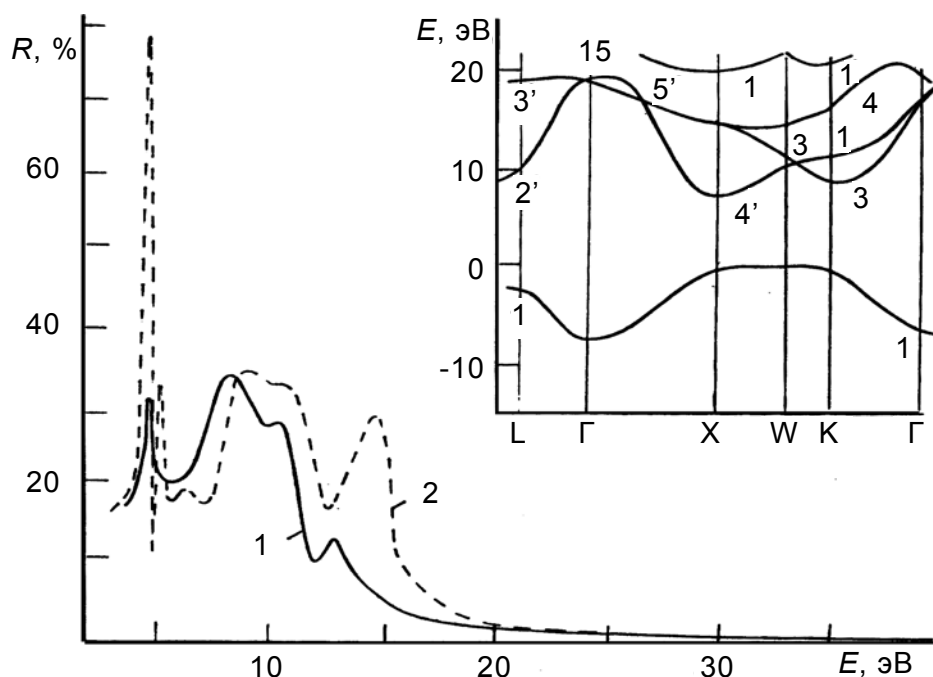


Рис. 3.12. Спектры отражения (угол  $10^0$ ) кристаллов LiH при 300 (1) и 5 К (2). Запись проведена после скола в вакууме  $1 \cdot 10^{-6}$  (1) и  $1 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. (2). На вставке – зонная схема LiH [3.1]. Спектр 2 при энергии 6,0 эВ имеет разрыв, поэтому абсолютное значение коэффициента отражения при энергиях выше 6,0 эВ следует умножить на 2 [3.56,3.57]

В области энергий менее 7,0 эВ существенное влияние на спектр отражения LiH оказывает LiOH, край фундаментального поглощения которого, как показали наши исследования, начинается при 6,2 эВ. Влияние  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на эту область спектра невелико. Карбонат лития значительно искажает спектры LiH области энергий более 7,3 эВ.

На рис. 3.14 приведены некоторые оптические постоянные гидрида лития, рассчитанные из спектра отражения по соотношениям Крамерса–Кронига [3.55]. Оптические постоянные вычислялись методом Крамерса–Кронига по обычной схеме. Значения  $R(E)$  при энергии менее 4 эВ считались постоянными ( $R = A$ ), при  $E > 40$  эВ аппроксимировались выражением  $R(E) = BE^k \cdot (1 + CE^{-2})$ . Константы  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $k$  находились из условий сшивания функции  $R(E)$  и ее первой производной при  $E = 40$  эВ и из условия минимальности фазы отражения в области прозрачности кристалла.

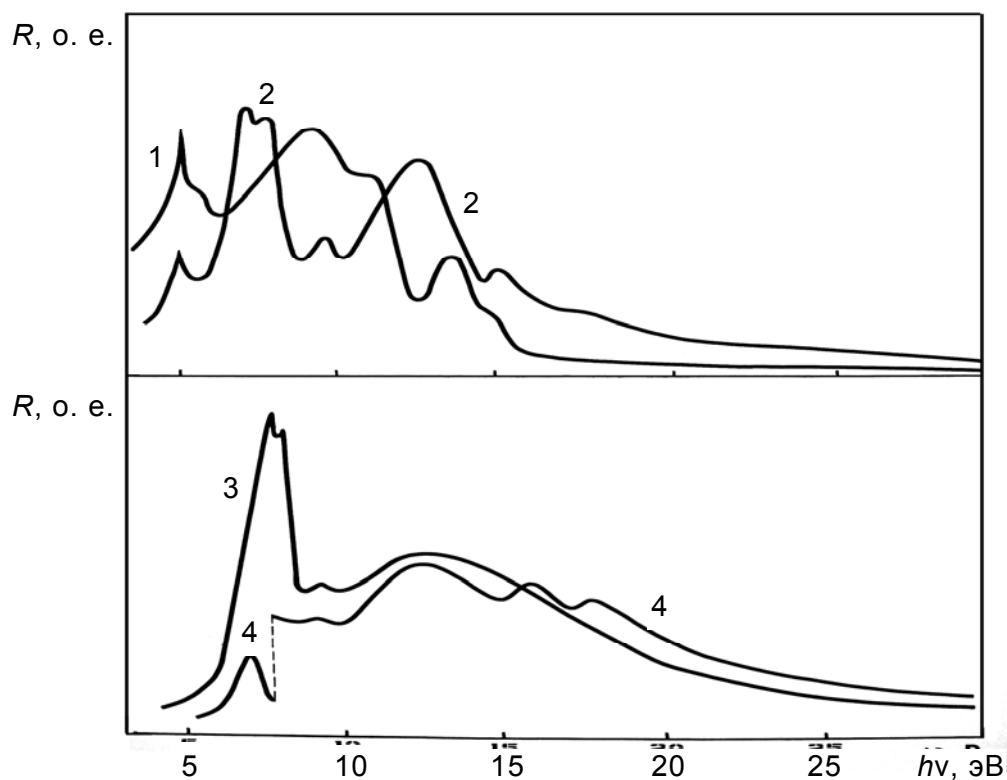


Рис. 3.13. Спектры отражения кристаллов LiH (1,2),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (3) и LiOH (4) при  $T = 295 \text{ K}$ : 1 – скол кристалла выполнен в вакууме; 2, 3, 4 – на воздухе

В области 5,0 эВ в СО ярко проявляются экситоны *Ванье–Мотта*, остальные максимумы соответствуют межзонным переходам в особых точках зоны *Бриллюэна* и интерпретированы в соответствии с зонными расчетами. В области межзонных переходов СО, как LiH, так и LiD, содержит максимумы 9,54, 10,7 и 14,9 эВ. Основная особенность СО – крайне слабое значение  $R(E)$  в области 15 – 40 эВ и соответственно малое значение мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(E)$ , спектр которой характеризует плотность состояний. Это связано с «бедной» структурой заполненных состояний, состоящих из двух  $1s$ -зон. Переходы с  $1s$ -уровня  $\text{Li}^+$  проявляются лишь при энергиях более 58 эВ [3.58]. Помимо экситонных переходов в  $X$ -точке зоны *Бриллюэна* в спектре  $\epsilon_2 = (E)$  проявляются максимумы в области 8 – 10 и 14,6 эВ.

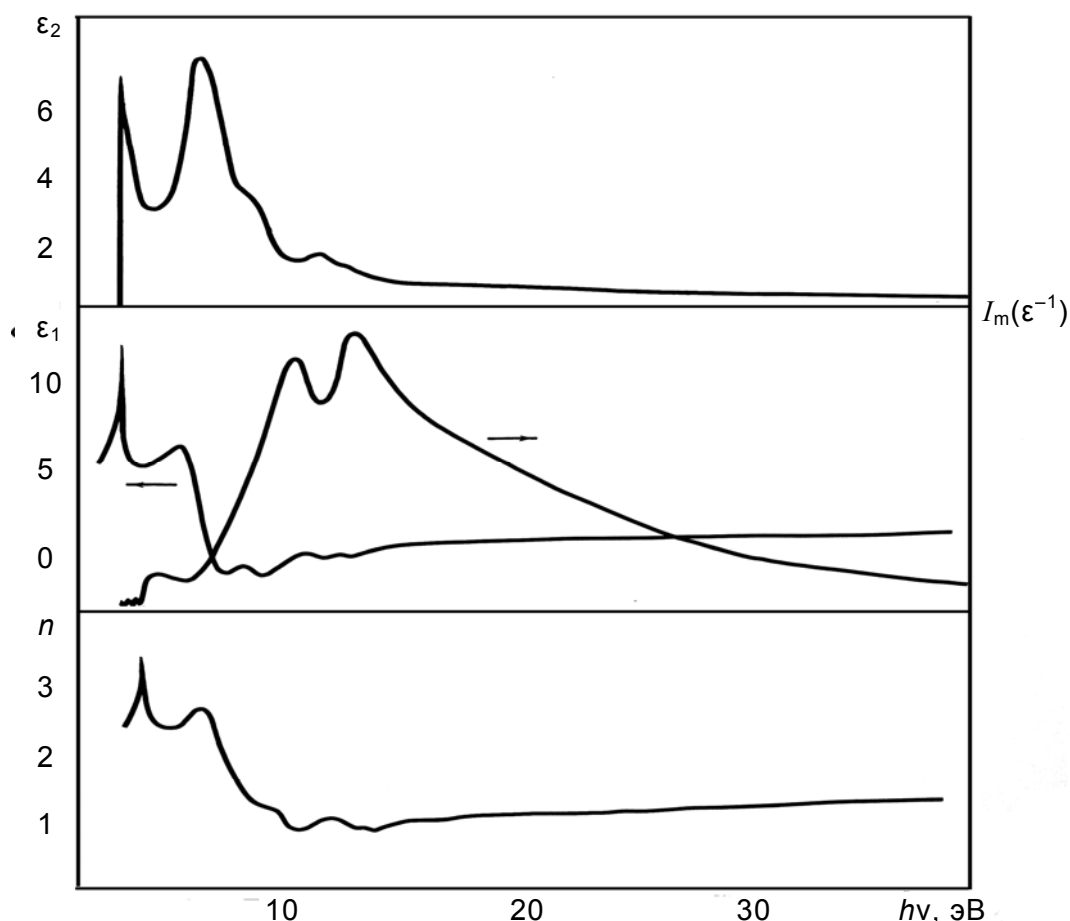


Рис. 3.14. Спектры оптических констант LiH при  $T = 295$  К [3.55]

Для их интерпретации обратимся к расчетам зонной структуры [3.1]. Значения  $E_g$  в расчетах разных авторов отличаются в зависимости от способа учета обменного взаимодействия и электронной поляризации. Если допустить, что эти эффекты приводят к жесткому сдвигу зон без изменения их формы и на основе этого привести все энергии переходов к экспериментальному значению  $E_g = 5$  эВ, то получим, что низкоэнергетические переходы всех расчетов группируются в области 7 – 9 и 12 – 15 эВ. Поэтому указанные особенности в спектре  $\varepsilon_2 = f(E)$  наиболее вероятно обусловлены прямыми межзонными переходами  $W_1 \rightarrow W_3$  и  $X_1 \rightarrow X_5$  соответственно (см. вставку на рис. 3.12). Энергия плазмонов, определенная по известным критериям из спектра характеристических потерь энергии электронов – функции  $I_m(\varepsilon^{-1})$ , составляет 13,7 эВ, что несколько ниже теоретической оценки 14,5 эВ (см. [3.55]).

На рис. 3.15 приведены измеренные *Пустоваровым* и *Кирмом* на немецком электронном синхротроне *DESY* (Гамбург) спектры отра-

жения, спектры краевого свечения чистых кристаллов LiH и спектры возбуждения примесного свечения (2,3 эВ) кристаллов LiH:Bi при  $T = 9$  К [3.74 – 3.78].

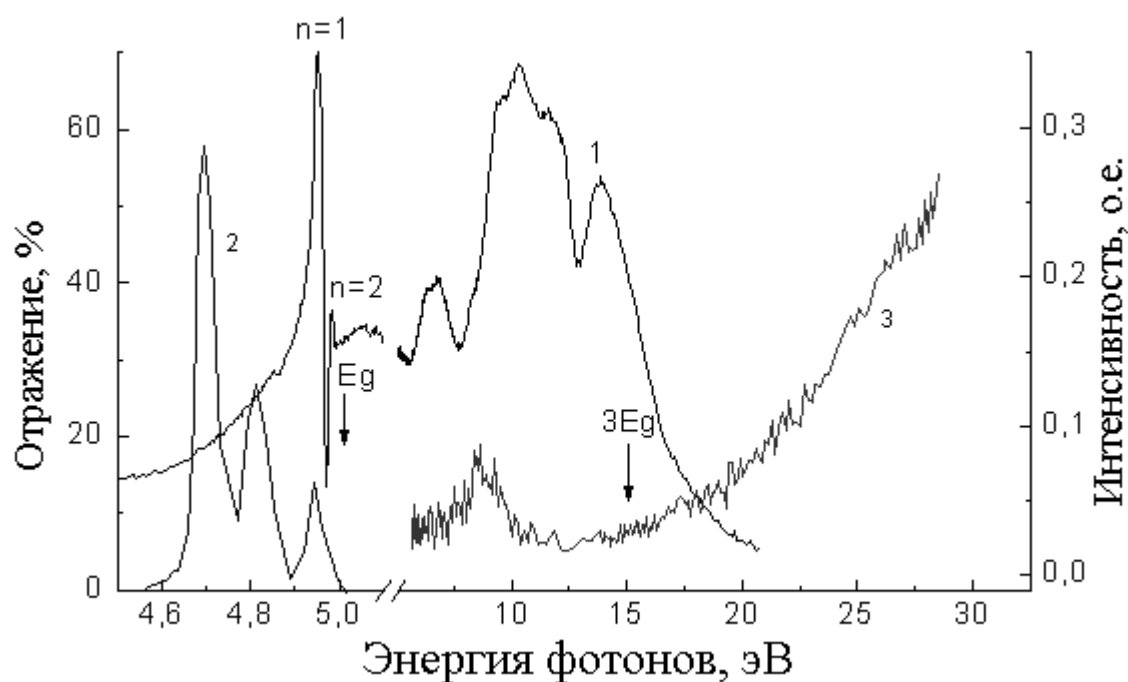


Рис. 3.15. Спектры отражения (1), времяразрешенный спектр экситон-фононной люминесценции при энергии возбуждения  $E_{\text{exc}} = 5,2$  эВ (2) чистых кристаллов LiH и спектр возбуждения ФЛ  $\text{Bi}^{3+}$ -центров в LiH:Bi (3) при  $T = 9$  К. Кристалл сколот в сверхвысоком вакууме  $2,3 \cdot 10^{-10}$  мбар при  $T = 9$  К [3.74 – 3.77]

Уникальность этих спектров заключается в том, что поскольку кристаллы гигроскопичны, измерения проведены на образцах, сколотых в сверхвысоком вакууме  $2,3 \cdot 10^{-10}$  мбар при  $T = 9$  К непосредственно перед измерениями. Как было показано выше, только скол кристалла LiH в сверхвысоком вакууме может гарантировать качество получаемых спектров в ВУФ-области. Именно этот спектр отражения следует рассматривать как «наиболее истинный» для гидрида лития [3.74 – 3.77], при этом естественно интерпретация рассчитанных спектров оптических постоянных, приведенная выше, полностью сохраняется. Спектр отражения был измерен в относительных единицах, затем была проведена его нормировка для перевода в абсолютные единицы (%). Для этого использовалась хорошо известная из оптики формула *Бэра*:

$$R = (n - 1)^2 + k^2 / (n + 1)^2 + k^2, \quad (3.7)$$

где  $n$  – показатель преломления;  $k$  – показатель поглощения. В качестве значения  $n$  использовалось экспериментально полученное значение показателя преломления в области прозрачности кристалла LiH. При этом принималось, что показатель поглощения  $k$  равен нулю.

### 3.3.2. Фотоэлектронные спектры

Для экспериментального исследования зонной структуры кристаллов LiH был использован метод фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 3.16 приведены рентгеноэлектронные спектры кристаллов LiH, LiF, LiOH, LiH – LiF и металлического лития при 295 K [3.60]. Обработка полученных данных позволила заключить, что ширина валентной зоны в LiH составляет  $\sim 6$  эВ. Практически такая же величина ( $\sim 6,3$  эВ) была получена позднее в измерениях японских физиков [3.61].

Здесь также отметим, что оценка ширины валентной зоны в кристаллах LiH в работе [3.38] была сделана с использованием экспериментальных результатов, полученных посредством метода электрон-позитронной аннигиляции (работа выполнена совместно с томскими физиками *С. Б. Нурмагамбетовым* и *К. П. Арефьевым*). Хотя точность метода относительно невысока, результаты согласуются с данными фотоэлектронной спектроскопии и подтверждают, что ширина валентной зоны в гидриде лития составляет 6 – 8 эВ.

### 3.3.3. Эффект размножения электронных возбуждений

Эффект размножения электронных возбуждений (иначе эффект фотонного умножения), который для кристаллов LiH может иметь место в ВУФ-области спектра, до появления наших работ с применением синхротронного излучения не исследовался ввиду технических трудностей, связанных с отсутствием мощных источников ВУФ-излучения и, главным образом, гигроскопичностью кристаллов. Для его изучения нами так же, как и для изучения спектров отражения, применялся скол кристаллов в вакууме не хуже  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Запись СВЛ велась, как и вышеописанных СО, в первые секунды после скола. Хотя необходимо отметить, что спектры возбуждения люминесценции в далекой ВУФ-области значительно менее чувствительны (зависимость интен-



сивности люминесценции от времени после скола образца), чем спектры отражения.

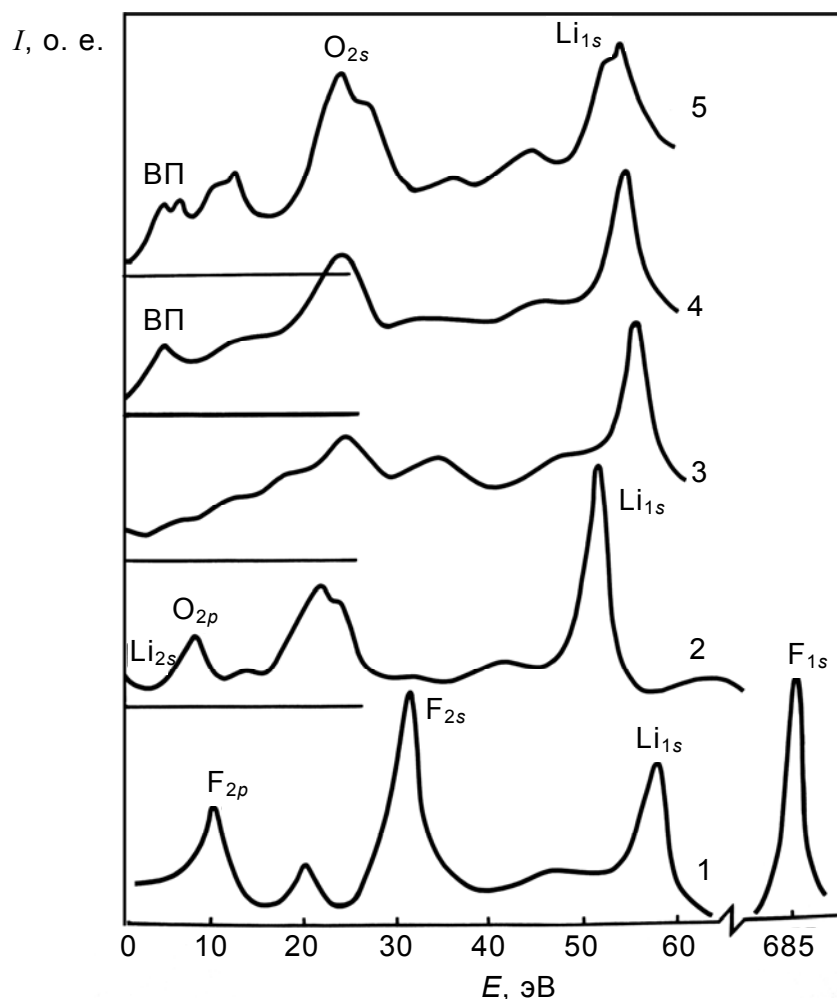


Рис. 3.16. Рентгеноэлектронные спектры кристаллов LiF (1), Li (2), LiOH (3), LiH (4), LiH – LiF (5) при  $T = 295 \text{ K}$  [3.60]

Нами были исследованы спектры возбуждения примесного свечения кристаллов LiH и LiD, легированных ионами Sb, Bi, Ge, Sn, Pb. Для LiH:Sb ( $E_{\text{изл}} = 2,6 \text{ эВ}$ ), LiD:Ge ( $E_{\text{изл}} = 2,0 \text{ эВ}$ ) СВЛ при  $T = 300 \text{ K}$  в сравнении с рассчитанным по соотношениям Крамерса – Кронига спектром поглощения представлены на рис. 3.17, а для LiH:Bi ( $E_{\text{изл}} = 2,3 \text{ эВ}$ ) при  $T = 9 \text{ K}$  спектр возбуждения ФЛ был представлен ранее на рис. 3.14. Оба СВЛ имеют общие черты и могут быть условно разбиты на три участка. В области прозрачности LiH ( $E < 4,8 \text{ эВ}$ ) эффективно возбуждается внутрицентровая люминесценция ионов примеси с максимумами для Sb при 3,4 и 4,2 эВ. В области экситонного резонанса люминесценция возбуждается за счет создания связанных экс-

тонов. Причем характерный максимум в СВЛ в области ДКФП наблюдался нами для всех перечисленных примесных кристаллов. В области  $E > 5$  эВ примесное свечение определяется созданием электронно-дырочных пар. Слабая структура в области 5 – 15 эВ модулируется зависимостью  $R(E)$  и незначительными приповерхностными потерями. Начиная с 15 эВ, наблюдается двухступенчатое возрастание выхода. Сравнение с рассчитанным спектром поглощения показывает, что этот рост не может быть объяснен только увеличением глубины проникновения света в кристалл и уменьшением числа актов безызлучательного распада ЭВ в приповерхностном слое, а связан с эффектом фотонного умножения.

Электронно-дырочный механизм фотонного умножения в кристаллофосфорах на простых моделях рассмотрен в [3.63, 3.64]. В зависимости от соотношения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), валентной зоны ( $E_v$ ), зоны проводимости ( $E_c$ ), отношения эффективных масс электронов и дырок, а также степени участия фононов в процессах размножения ЭДП могут реализовываться различные случаи зависимости квантового выхода люминесценции от энергии возбуждающих свечение фотонов [3.65]. Наиболее вероятным механизмом создания нескольких ЭДП одним фотоном является межзонная ударная ионизация [3.66]. В этом процессе избыточная энергия фотона  $E_{hv} - E_g$ , поглощаемая кристаллом с шириной запрещенной зоны  $E_g$ , делится между электроном и дыркой в соответствии с их эффективными массами  $m_e^*$  и  $m_h^*$ . Если один из носителей приобретает достаточную энергию, он может создать вторичную электронно-дырочную пару при взаимодействии с валентными электронами атомов или ионов кристалла. С квантовомеханической точки зрения ударная ионизация является переходом типа *Оже*, при котором образование вторичной электронно-дырочной пары происходит за счет энергии, освобождаемой при безызлучательном переходе первичного носителя на более низкий энергетический уровень в той же или другой зоне.

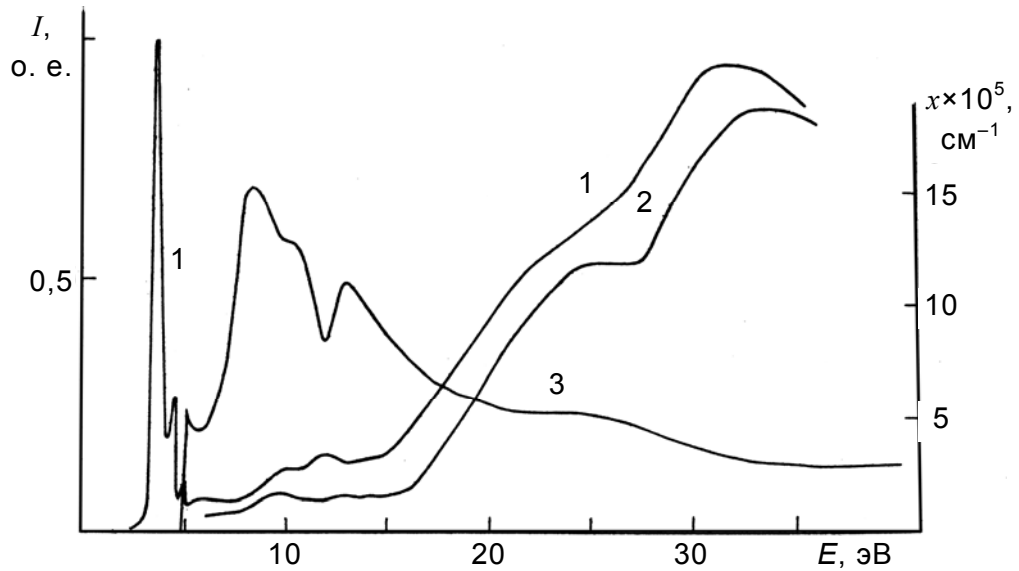


Рис. 3.17. Спектры возбуждения примесного свечения в LiH:Sb (1), LiD:Ge (2) и рассчитанный спектр поглощения LiH (3) при 300 К

В простейшей модели параболических зон с экстремумами в точке с волновым вектором  $K = 0$  на основе законов сохранения энергии и квазиимпульса в работах [3.63, 3.66] показано, что пороговая энергия фотона  $E_t$ , достаточная для ударной ионизации носителей горячими фотоэлектронами, равна

$$E_{te} = 2E_g (1 + m_e^*/m_h^*), \quad (3.8)$$

а горячими фотодырками –

$$E_{th} = 2E_g (1 + m_h^*/m_e^*). \quad (3.9)$$

В случае выполнения соотношения  $E_v < E_g < E_c$ , т. е. для кристаллов с узкой валентной зоной, генерация вторичных ЭДП будет осуществляться только горячими фотоэлектронами и пороговая энергия процессов размножения  $E_t > 2E_g$ , а квантовый выход без учета процессов тушения увеличивается вдвое. В случае выполнения соотношения  $E_v > E_g$ ,  $E_c > E_g$  генерация вторичных ЭДП может осуществляться как горячими фотоэлектронами, так и фотодырками.

При участии фононов пороговая энергия  $E_t$ , необходимая для ударной ионизации носителей горячими фотоэлектронами, будет равна [3.63, 3.66]

$$E_{te} = E_g (2 + m_e^*/m_h^*), \quad (3.10)$$

для фотодырок

$$E_{th} = E_g (2 + m_h^*/m_e^*). \quad (3.11)$$

Таким образом, пороговая энергия фотонного умножения без участия фононов в зависимости от соотношения эффективных масс электронов и дырок будет лежать в интервале  $2E_g < E < 4E_g$ , при участии фононов в интервале  $2E_g < E < 3E_g$ . В области энергий от  $2E_g$  до  $4E_g$  могут наблюдаться два порога возрастания числа ЭДП, связанных с созданием вторичных ЭВ горячими фотоэлектронами и фотодырками.

Порог эффекта РЭВ в исследуемых кристаллах лежит в области 15 эВ, что составляет почти  $3E_g$ . Для LiH реализуется следующее соотношение  $E_g < E_v < E_c$  ( $E_g = 5$  эВ,  $E_v = 6$  эВ [3.8]). Поэтому порог эффекта размножения электронных возбуждений (РЭВ), как и следует из экспериментов, будет лежать в области  $3E_g$ , а вторичные возбуждения будут создаваться как горячими фотоэлектронами, так и горячими фотодырками.

В области 30 эВ, где создается несколько ЭДП, квантовый выход свечения для всех исследуемых примесей не превышает квантовый выход люминесценции при внутрицентровом возбуждении примесного центра. Это указывает, что в LiH значительная часть созданных вторичных ЭВ не доходит до примесного центра и испытывает безызлучательный распад. При возбуждении в области фундаментального поглощения имеется целый ряд факторов, снижающих квантовый выход. К ним можно отнести потери на отражение, потери энергии при миграции электронов и дырок к центрам свечения – миграционные потери, потери энергии на приповерхностные безызлучательные рекомбинации и т. д. Кроме того, в области РЭВ резко возрастает объемная плотность возбуждения в тонком приповерхностном слое. Это также может приводить к эффектам насыщения и снижению квантового выхода [3.67].

Поведение квантового выхода в этой области может быть объяснено в рамках учета электронно-дырочных корреляций при рождении ЭДП в предположении, что вероятность электронно-дырочной рекомбинации через экситон зависит от расстояния между частицами [3.68]. При  $E_g < E_{h\omega} < 2E_g$  основным каналом релаксации электронов является релаксация на оптических фононах. За это время электрон и дырка раз-

летаются на некоторое расстояние, возрастающее с увеличением их начальной энергии. Рекомбинация происходит уже во время диффузии на тепловом этапе релаксации. С ростом начального разлета уменьшается вероятность рекомбинации через экситон (или на примесном центре) и растет вероятность других безызлучательных каналов релаксации – захват на ловушки, центры тушения и т. д. Из-за таких миграционных потерь квантовый выход уменьшается. При  $E_{h\omega} > 2E_g$  в условиях РЭВ электрон и дырка оказываются вновь на небольшом расстоянии, и квантовый выход возрастает.

Вид СВЛ LiH в ВУФ-области в соответствии с теорией горячего разлета ЭДП и его влияния на квантовый выход люминесценции кристаллофосфоров с ловушками [3.68, 3.69] указывает на малые миграционные потери: провала в СВЛ при  $E_{h\omega} > E_g$  практически не наблюдается. На наш взгляд, это связано с тем, что созданные в LiH ЭДП даже без запаса энергии (т. е. при возбуждении фотонами  $E_{h\omega} = E_g$ ) дают низкий выход люминесценции примесного центра, определяемый большой вероятностью безызлучательных процессов. Увеличение разлета носителей с ростом энергии уже на фоне этого не проявляется. Эта особенность кристаллов гидрида лития связана с высокой концентрацией центров безызлучательной аннигиляции ЭВ (дефектов ростового происхождения) из-за большого отклонения состава кристалла от стехиометрического.

Таким образом, исследование эффекта размножения ЭВ, так же как и структура спектров оптических констант, а также данные о ширине валентной зоны подтверждают зонные расчеты LiH, предсказывающие большую ширину валентной зоны и зоны проводимости, а соответственно, и существование в гидриде лития высокоподвижных ЭВ. Эти результаты полностью согласуются и с выводами предыдущих разделов о высокой подвижности и малом времени жизни свободных экситонов в гидриде лития, а также о высокой эффективности создания связанных экситонов большого и малого радиусов в этих кристаллах.

### 3.4. Локализация электронных возбуждений на дефектах

В настоящем разделе рассматриваются процессы локализации свободных экситонов на примесных дефектах и образования локализованных экситонов при непосредственном возбуждении примесных ионов в кристаллах гидрида и дейтерида лития [3.84, 3.85, 3.122–3.133].

#### 3.4.1. Поглощение в области длинноволнового края фундаментального поглощения

Во многих диэлектрических и полупроводниковых кристаллах длинноволновый край фундаментального поглощения (ДКФП) подчиняется так называемому правилу Урбаха [3.82, 3.134]

$$\alpha = \alpha_0 \exp [(E - E_0) \sigma / kT], \quad (3.12)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения;  $E$  – энергия фотонов;  $\alpha_0$  – параметр, характеризующий размер локальной деформации, способной захватить экситон;  $E_0$  – параметр, соответствующий энергии максимального поглощения на краю;  $\sigma$  – параметр, характеризующий крутизну края поглощения.

Анализ ДКФП позволяет идентифицировать природу электронных переходов, ответственных за это поглощение. Экспериментально установлено [3.82], что в материалах с экситонным характером поглощения на ДКФП температурная зависимость параметра  $\sigma(T)$  подчиняется соотношению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_{эф}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_{эф}}{2kT}\right), \quad (3.13)$$

где  $\sigma_0$  – параметр конкретного материала;  $\hbar\omega_{эф}$  – энергия эффективных фононов, взаимодействующих с экситонами на ДКФП.

Если ДКФП вызван примесным поглощением, то:

- в ионных кристаллах параметры правила Урбаха  $\sigma_0$ ,  $E_0$  изменяются таким образом, что реализуется более сильное экситон-фононное взаимодействие;
- в полупроводниках выполняется только спектральная часть правила Урбаха, см. (3.12);

- в полупроводниках с примесями, образующими глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне, температурная часть правила Урбаха подчиняется линейной зависимости, что отличает поведение ДКФП "чисто примесного характера" от случая примесных "связанных" экситонов, для которых параметр  $\sigma(T)$  удовлетворяет соотношению (3.13).

Мы провели исследование температурной зависимости длинноволнового спада фундаментального поглощения с целью установления влияния дефектов на поглощение кристаллов LiH в этой области [3.122, 3.129]. Первые эксперименты по изучению температурной зависимости края фундаментального поглощения для монокристаллов гидрида лития были выполнены авторами [3.83]. Данные эксперименты были осуществлены в ограниченном интервале температур, кривые поглощения были получены расчетным путем из данных по пропусканию, а область изменения поглощения, анализируемая в работе [3.83], была достаточно узкой, чтобы сделать однозначный вывод о применимости правила Урбаха для описания длинноволнового края фундаментального поглощения гидрида лития.

Мы изучили поглощение в области длинноволнового спада в более широком интервале температур. В качестве образцов в наших исследованиях использовались оптически прозрачные монокристаллы гидрида лития стехиометрического состава, выращенные по усовершенствованной методике с добавкой магниевого флюса [3.84, 3.85]. На рис. 3.18 в полулогарифмическом масштабе показаны экспериментальные спектры поглощения монокристаллов LiH при различных температурах [3.122].

Видно, что при повышении температуры край фундаментального поглощения сдвигается в длинноволновую область. На этом же рисунке приведены результаты расчета по формуле (3.13) (прямые пунктирные линии). Заметим, что правило Урбаха достаточно хорошо начинает выполняться при температурах  $T > 200$  K. Для определения величины  $E_0$  при двух фиксированных значениях  $\alpha$  построена зависимость  $E=f(T)$  (рис. 3.19). Точка пересечения прямыми оси энергий соответствует значению  $E_0$ . Нами было найдено, что  $E_0 = (5.05 \pm 0.01)$  эВ.

На рис. 3.20 приведено сравнение теоретических кривых  $\sigma(T)$  в случае взаимодействия с акустическими фононами в точках  $X$ ,  $W$ ,  $L$  и  $K$  зоны Бриллюэна гидрида лития с соответствующей экспериментальной кривой.

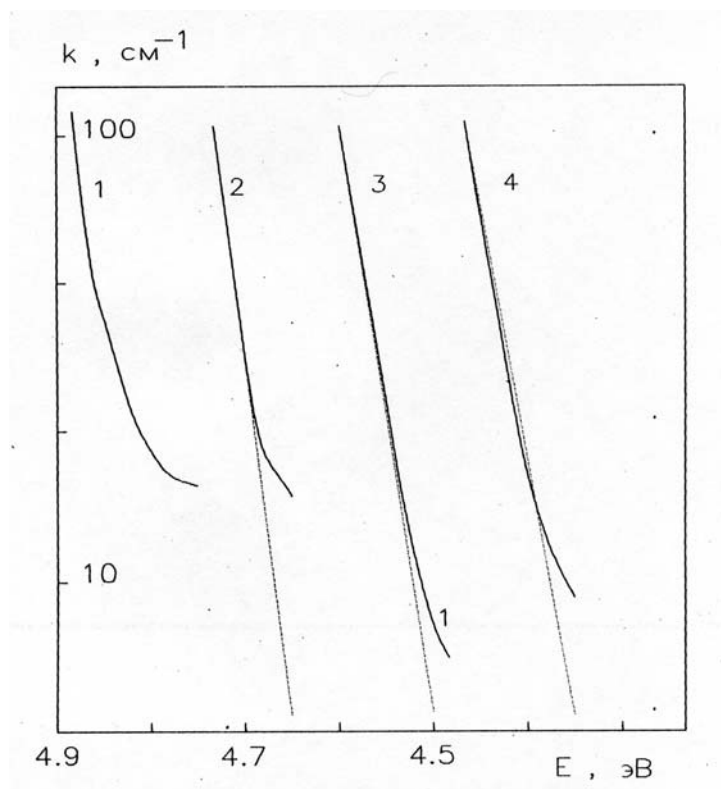


Рис. 3.18. Спектры поглощения в области фундаментального края кристаллов LiH при различных температурах: 1 – 80, 2 – 298, 3 – 435, 4 — 543 К. Пунктирные линии представляют расчетные спектры с параметрами  $E_0 = 5.05$  эВ,  $\sigma_0 = 0.96$ ,  $\alpha_0 = 2.5 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>

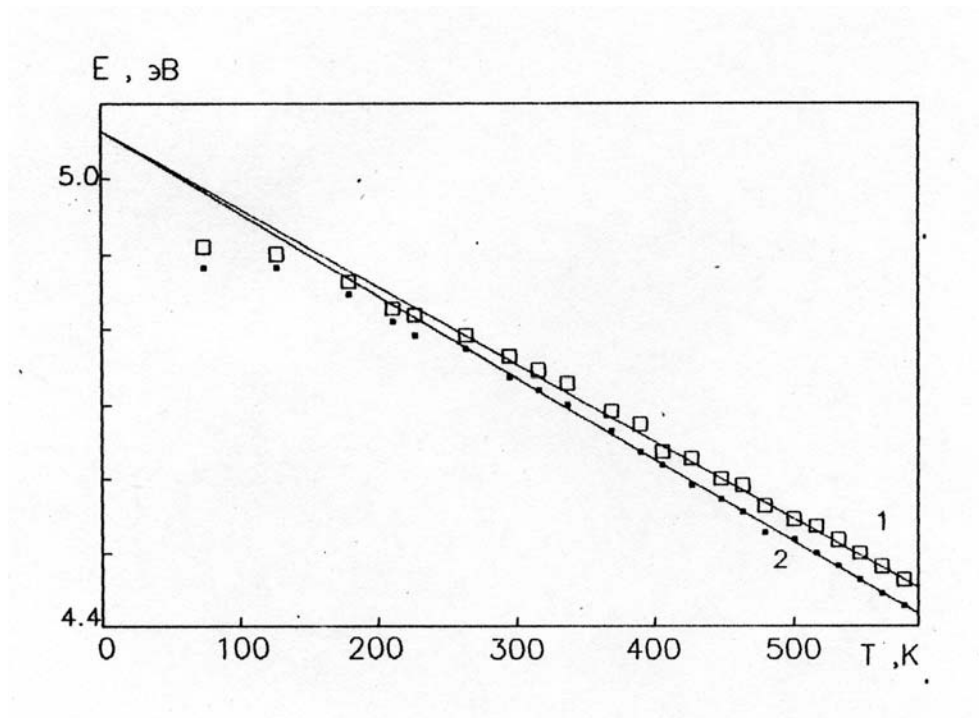


Рис.3.19. Зависимость параметра  $E$  от температуры



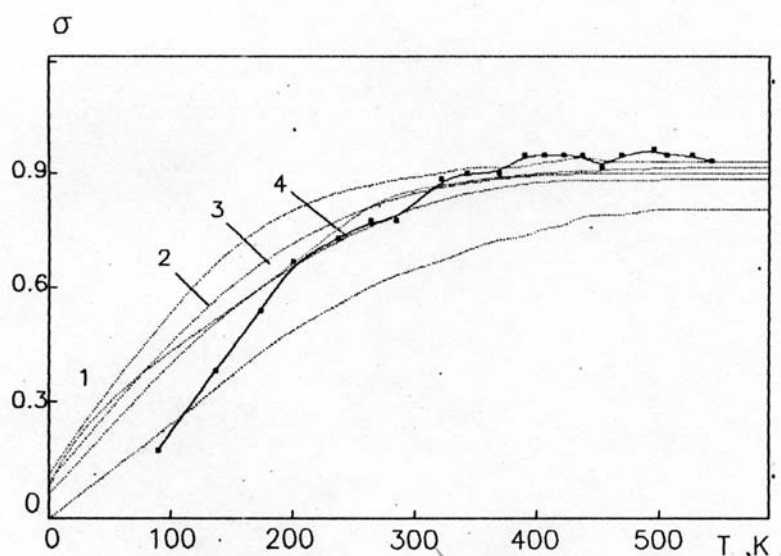


Рис. 3.20. Зависимость параметра  $\sigma$  от температуры: пунктирные линии – расчетные кривые для  $\hbar\omega_{\text{ф}}$ , равные  $248 \text{ см}^{-1}$  ( $TA(L)$ ) (1),  $291 \text{ см}^{-1}$  ( $TA(X)$ ) (2),  $399 \text{ см}^{-1}$  ( $LA(X)$ ) (3),  $580 \text{ см}^{-1}$  ( $LA(L)$ ) (4); сплошная линия – экспериментальная кривая

В результате сравнения был установлен тип фононов, участвующих в экситон–фононном взаимодействии и определяющих форму и температурный сдвиг длинноволнового края фундаментального поглощения. Как видно из рис. 3.20, в формировании урбаховского хвоста принимают участие в основном акустические фононы. С наибольшей точностью правило Урбаха выполняется для области температур  $T > 350 \text{ K}$ . Для этой области температур  $kT \sim 240 \text{ см}^{-1}$ , что практически совпадает со значением энергии акустического фонона  $TA(L)$ . Из экспериментальной зависимости  $\sigma = \sigma(T)$  было найдено значение  $\sigma_0$ , которое оказалось равным  $0.96 \pm 0.03$ . Зная  $E_0$  и  $\sigma_0$ , было определено значение  $\alpha_0 = (2.5 \pm 0.3) \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ .

Результаты сравнения найденных значений  $E_0$  и  $\sigma_0$  для LiH с аналогичными величинами, полученными другими авторами для различных соединений, приводятся в табл. 3.3. Видно, что найденные значения  $E_0$  и  $\alpha_0$  лежат в диапазоне значений, характерных для ионных соединений со значительной долей ковалентной связи. Пользуясь установленной связью между  $\sigma_0$  и ионностью  $\lambda_i$  для различных кристаллов (рис.3.21) [3.82], можно оценить  $\lambda_i$  для гидрида лития. Оценка дает  $\lambda_i = 0.9$ . Это значение хорошо согласуется с представлениями о наличии определенной доли ковалентности в LiH.

Таблица 3.3.

Значения параметров в формуле Урбаха  
для различных соединений

| Соединение | $E_0$ , эВ | $\sigma_0$ | $\alpha_0$ , см <sup>-1</sup> | Ссылка           |
|------------|------------|------------|-------------------------------|------------------|
| LiH        | 5.05       | 0.96       | $2.5 \cdot 10^6$              | Настоящая работа |
| LiH        | 4.975      | 0.6        | $2.2 \cdot 10^4$              | [3.83]           |
| NaCl       | 8.025      | 0.7569     | $1.2 \cdot 10^{10}$           | [3.86, 3.87]     |
| KCl        | 7.834      | 0.779      | $1.26 \cdot 10^{10}$          | [3.88]           |
| KBr        | 6.76       | 0.79       | $2.4 \cdot 10^6$              | [3.89]           |
| KI         | 5.89       | 0.82       | $5.9 \cdot 10^9$              | [3.90]           |
| ArBr       | 2.81       | 1.0        | -                             | [3.134, 3.91]    |
| TlCl       | 3.5        | 1.1        | -                             | [3.92]           |
| ZnS        | 3.877      | 1.2        | $4 \cdot 10^6$                | [3.93]           |
| CdS        | 2.572      | 2.45       | $1.5 \cdot 10^9$              | [3.94]           |
| CdSe       | 1.875      | 2.6        | $8 \cdot 10^9$                | [3.95]           |
| ZnTe       | 2.556      | 2.8        | $1 \cdot 10^{15}$             | [3.96]           |

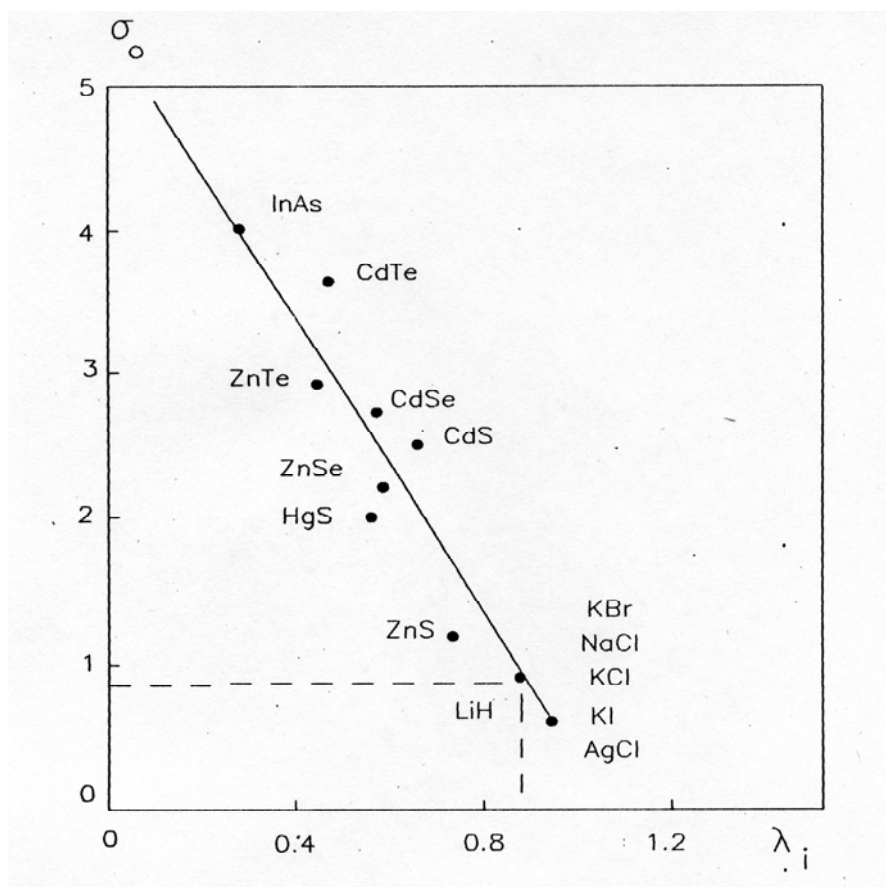


Рис. 3.21. Зависимость параметра  $\sigma_0$  от степени ионности для различных кристаллов

В работе [3.97] было показано, что для  $1s$  экситона

$$\sigma_0 = \frac{2}{3g}, \quad (3.14)$$

где  $g$  – константа экситон–фононного взаимодействия. Используя найденное значение, мы нашли величину  $g = 0.69$ .

Следует отметить, что в процессах экситонной люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния света экситонами участвуют оптические продольные фононы [3.98, 3.123], тогда как, согласно нашим результатам, в формировании края фундаментального поглощения принимают участие экситоны, взаимодействующие с акустическими фононами.

Итак, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что ДКФП "чистых" кристаллов гидрида лития стехиометрического состава образуется в результате экситонного поглощения, причем актуальным является взаимодействие экситонов с акустическими фононами.

### ***3.4.2. Резонансное вторичное свечение связанных экситонов большого радиуса***

Локализацию свободных экситонов на примесных дефектах удалось обнаружить в монокристаллах гидрида лития, активированных магнием. Прямое наблюдение связанных экситонов было осуществлено по спектрам резонансного вторичного свечения (РВС). Использование стационарного монохроматического возбуждения позволило разделить РВС кристаллов LiH на люминесценцию и резонансное комбинационное рассеяние света (РКРС). Совместное исследование люминесценции и РКРС показало, что формирование вторичного свечения (ВС) этих кристаллов однозначно связано с образованием связанных экситонов. Это является первым доказательством существования связанных экситонов в кристаллах гидрида лития. Полученные данные демонстрируют, что процессы локализации электронных возбуждений в этом диэлектрическом ионном кристалле во многом напоминают таковые в бинарных полупроводниковых кристаллах [3.118–3.127].

Исследованные монокристаллы LiH-Mg были выращены из расплава модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера [3.84, 3.85]. Содержание магния в синтезированных кристаллах составляло 0.03 вес.%. Изу-

чение ВС кристаллов проводилось в криостате при температуре 80 К. Конструкция держателя кристалла позволяла проводить регистрацию вторичного свечения как в геометрии скользящего, так и обратного отражения. В качестве источника возбуждения применялась аргоновая лампа высокого давления. Монохроматический пучок возбуждающего света выделялся из сплошного спектра лампы монохроматором СФ-4. Спектральный состав вторичного свечения анализировался при помощи монохроматора *SPM-2*, а регистрация спектра ВС производилась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106 с использованием метода синхронного детектирования [3.85].

В подобного рода экспериментах требуется совершенная поверхность изучаемых кристаллов. Это требование особенно актуально для кристаллов гидрида лития, которые являются гигроскопичными. Для устранения эффектов, связанных с возможным загрязнением поверхности образцов продуктами взаимодействия с влагой и газообразными примесями, на результаты измерения спектров ВС была использована методика скалывания кристаллов непосредственно в жидком гелии перед началом измерений [3.101].

Исследование ВС в этом случае проводилось в имерсионном гелиевом криостате. Держатель кристалла имел две степени свободы, что позволяло изменять геометрию регистрации вторичного свечения и осуществлять скалывание кристалла в жидком гелии.

В качестве источника возбуждения в экспериментах при  $T = 4.2\text{ К}$  применялись дейтериевая и ртутная лампы. Монохроматический пучок возбуждающего света выделялся двойным монохроматором ДМР-4 (дисперсия  $14\text{ Å/мм}$ ) из линейчатого спектра лампы. Спектральный состав вторичного свечения анализировался также при помощи двойного монохроматора ДМР-4 и регистрировался фотоэлектронными умножителями с аналоговым усилителем или при помощи системы счета фотонов (см. [3.101, 3.102]).

### **Экспериментальные результаты при $T = 80\text{ К}$**

На рис. 3.22 показан спектр ВС кристаллов  $\text{LiH-Mg}$ , измеренный при 80 К после возбуждения светом с длиной волны 256.4 нм. Спектр представлен рядом линий, энергетическое расстояние которых от линии возбуждения определяется энергиями  $1\text{TO(L)}$ -,  $2\text{TO}(\Gamma)$ -,  $3\text{LO(K)}$ - и  $2\text{LO}(\Gamma)$ -фононов, равных соответственно 0.078, 0.192, 0.226 и 0.274 эВ. Наиболее интенсивной линией в спектре ВС является  $2\text{LO}(\Gamma)$ -линия. При изменении длины волны

возбуждающего света, линии вторичного свечения двигаются вслед за линией возбуждения, а интенсивность этих линий зависит существенно от длины волны возбуждающего света. На рис.3.23 приведена зависимость интенсивности  $2LO$ -линии ВС от длины волны возбуждающего света. На этом же рисунке показан спектр поглощения кристаллов  $LiH-Mg$ , чтобы учесть влияние поглощения возбуждающего света на интенсивность вторичного свечения. Как следует из экспериментальной зависимости, имеет место резонансный характер возбуждения в области 4.8 эВ. Из этого следует, что в кристаллах  $LiH-Mg$  существуют реальные электронные состояния, ответственные за вторичное свечение этих кристаллов, энергия которых близка к энергии свободных экситонов в гидриде лития, равной 4.949 эВ [3.101].

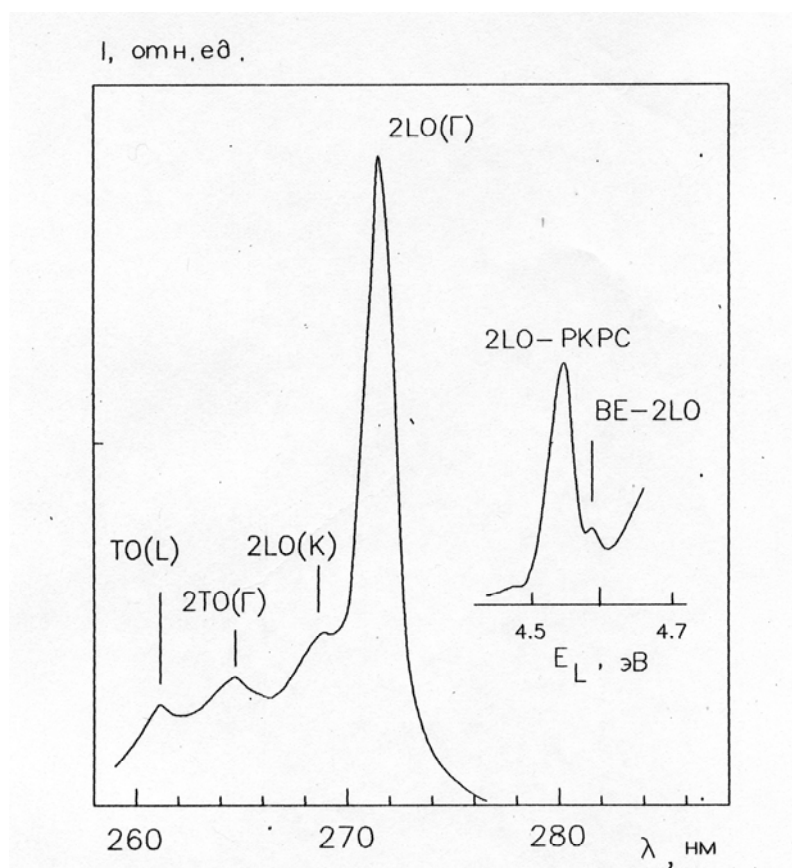


Рис. 3.22. Спектр вторичного свечения кристаллов  $LiH-Mg$  при 80 К и энергии кванта возбуждающего света 4.84 эВ. На вставке показан спектр ВС при 60 К и энергии кванта возбуждающего света 4.8 эВ, демонстрирующий непосредственное разделение ВС на РКРС и фотолюминесценцию

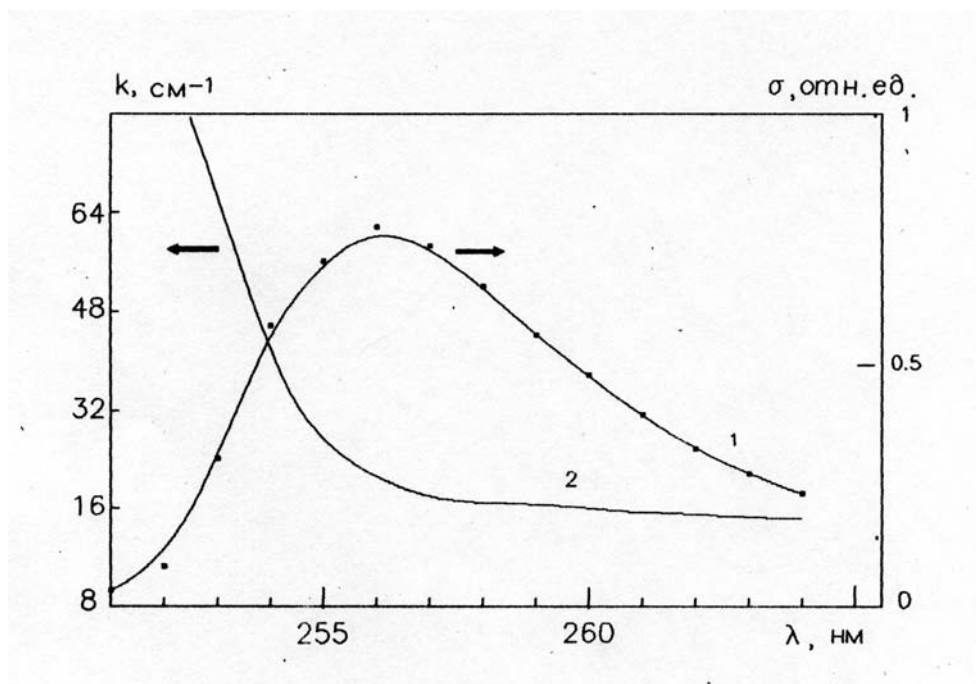


Рис.3.23. Спектральная зависимость  $2LO$ -линии РКРС (1) и спектр поглощения (2) кристаллов LiH-Mg при 80 K

Поскольку вторичное свечение в данном спектральном диапазоне отсутствует в неактивированных кристаллах, то это означает, что наблюдаемое вторичное свечение обусловлено собственными электронными возбуждениями, возмущенными дефектами кристаллов LiH-Mg, или связанными экситонами. Вероятно, что экситоны связаны на дефектах типа  $Mg^{2+} - \nu_c^-$ .

На рис. 3.24 представлены результаты измерения стоксовского сдвига  $E_L - E_S$  для  $2LO$ -линии вторичного свечения, где  $E_L$ ,  $E_S$  – энергии квантов возбуждающего и рассеянного света соответственно, при разных энергиях возбуждающего света. Из данного эксперимента следует, что при энергиях кванта возбуждающего света  $E_L < 4.8$  эВ  $2LO$ -линия ведет себя как линия комбинационного рассеяния, поскольку стоксовский сдвиг не зависит от энергии кванта возбуждающего света. Когда энергия кванта возбуждающего света  $E_L > 4.8$  эВ, то стоксовский сдвиг начинает плавно увеличиваться и стремится к линейной зависимости с тангенсом угла наклона порядка единицы. Это означает, что при этих энергиях возбуждающего света  $2LO$ -линия ведет себя как линия фотолюминесценции [3.102]. Таким образом, при прохождении через резонанс мы наблюдаем непрерывную трансформацию резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) в фотолюминесценцию. В случае резонансного возбуждения, имеющего место при энер-

гиях квантов возбуждающего света 4.8 эВ, вторичное свечение обусловлено суперпозицией РКРС и люминесценцией связанных экситонов.

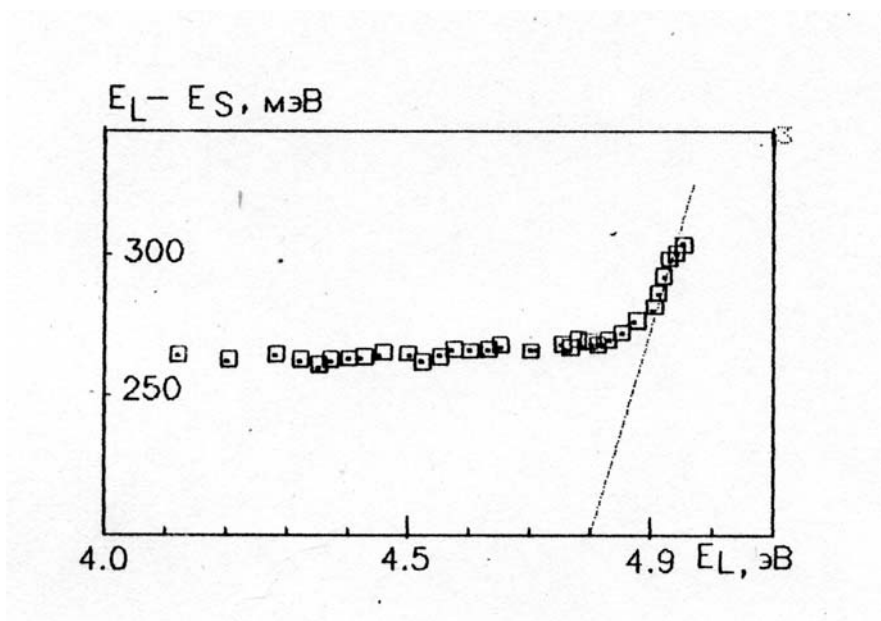


Рис. 3.24. Зависимость стоксового сдвига  $2LO$ -линии ВС от энергии кванта возбуждающего света

Если люминесценция связанных экситонов является термализованной, то положение  $2LO$ -фоонной линии люминесценции не должно зависеть от энергии возбуждающего света. Тогда, настроив приемный монохроматор на длину волны 271.4 нм, соответствующую положению  $2LO$ -линии вторичного свечения при резонансном возбуждении, можно измерить спектр возбуждения люминесценции связанных экситонов. Результаты подобного эксперимента показаны на рис.3.25. Основной пик в спектре возбуждения люминесценции соответствует резонансному переходу связанного экситона. Из его положения была определена резонансная энергия 4.83 эВ. Зная энергию резонансного перехода связанных экситонов, можно определить энергию связи связанных экситонов в кристаллах LiH-Mg, которая оказалась равной 0.12 эВ.

Слабая структура, присутствующая в спектре возбуждения в длинноволновой области относительно резонансного перехода связанных экситонов, объясняется переходами с поглощением  $LO(X)$  (0.116 эВ),  $LA(X)$

(0.049 эВ) и  $2TO(\Delta)$  (0.182 эВ) фононов решетки. Данная структура служит указанием того, что связанные состояния экситонов возникают в точке  $X$  зоны Бриллюэна гидрида лития.

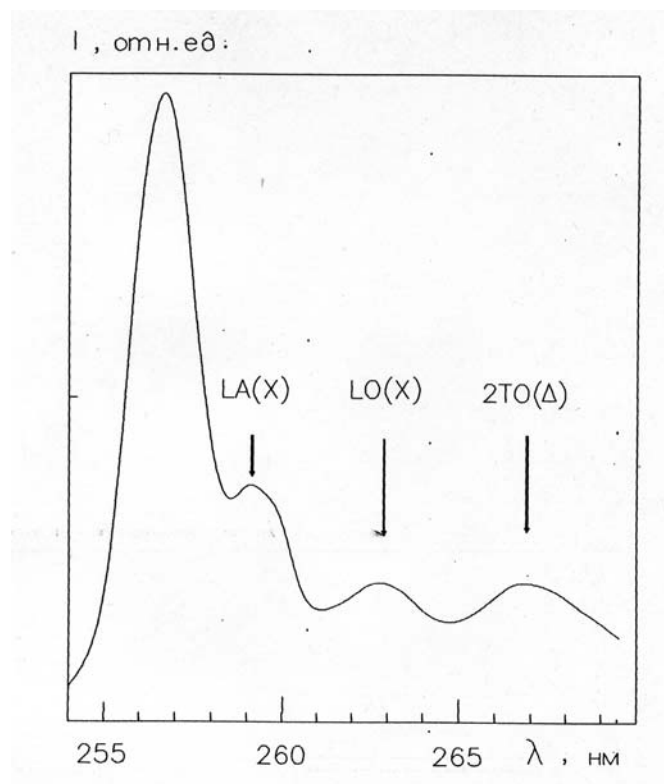


Рис. 3.25. Спектр возбуждения люминесценции связанных экситонов в кристаллах LiH-Mg при 80 К

### Экспериментальные результаты при $T = 4.2\text{ K}$

На рис. 3.26 показан спектр отражения кристаллов LiH-Mg, измеренный при 4.2 K, угол падения света составлял  $45^\circ$ . Как и в неактивированных кристаллах LiH (см. например, [3.103-225]) в спектре присутствует интенсивный пик с энергией 4.949 эВ, связанный с переходом в  $n = 1s$  состояние свободного экситона. Обращаем внимание на то, что пик, соответствующий  $n = 2s$  экситону, слабо выражен. Слабое проявление линии  $2s$  экситона вызвано ее большим уширением, обусловленным, вероятно, сокращением времени жизни  $2s$  состояния благодаря рассеянию свободных экситонов на дефектах кристалла LiH-Mg.

Наличие дефектов в исследуемых образцах подтверждается исследованием люминесценции свободных экситонов. Спектры экситон-фононной люминесценции кристаллов LiH-Mg при возбуждении ( $E_{\text{возб}} = 5.3$  эВ) в об-



ласть фундаментального поглощения представлены на рис. 6.10. Из-за того, что интенсивность люминесценции свободных экситонов в кристаллах LiH-Mg оказалась чрезвычайно слабой, поэтому спектр на рис. 6.10 получен с малым разрешением. В спектре присутствует линия  $2LO$ -повторения люминесценции свободных экситонов и широкая полоса в области 4.85 эВ.

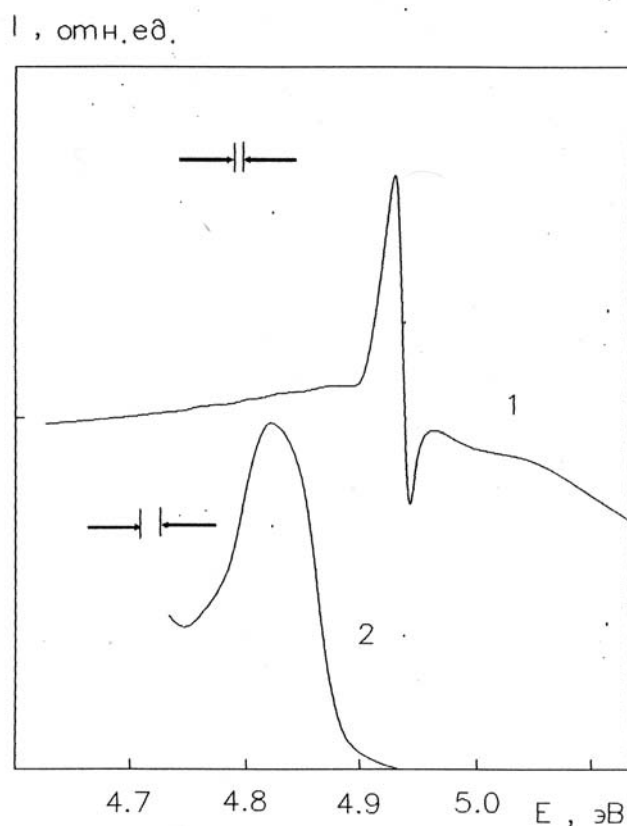


Рис. 3.26. Спектр отражения при 4.2 К (1) и спектр возбуждения  $2LO$ -фононной полосы люминесценции связанных экситонов ( $E_{\text{мак}}=4.6$  эВ) при 60 К (2) кристаллов LiH-Mg, сколотых в жидком гелии

Следует отметить, что бесфононная линия люминесценции свободных экситонов практически отсутствует в наших образцах в отличие от чистых кристаллов, изученных ранее авторами [3.101-3.105]. Поскольку интенсивность бесфононной линии свободных экситонов является мерой заселенности экситонной зоны в ее минимуме [3.106], то можно сделать вывод об отсутствии термализации свободных экситонов в кристаллах LiH-Mg. Как уже указывалось в предыдущих разделах, это обусловлено очень малым временем жизни свободных экситонов в LiH.

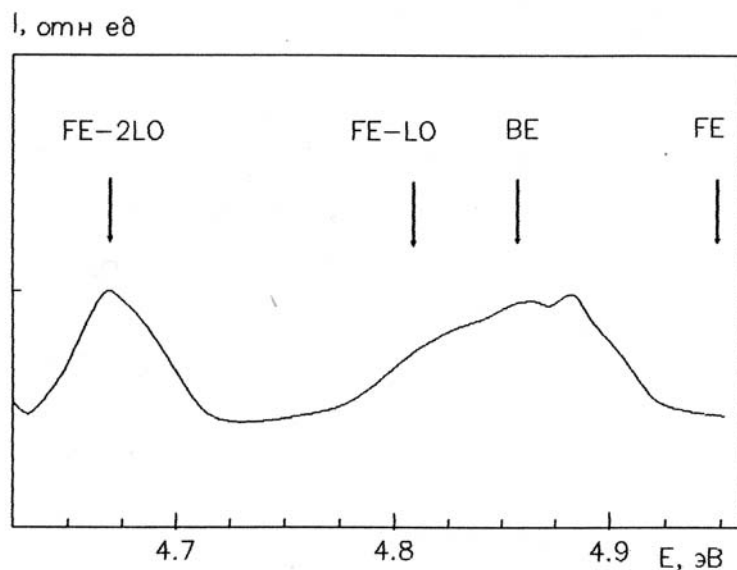


Рис. 3.27. Спектр экситонной люминесценции LiH-Mg при 4.2 K после возбуждения фотонами с энергией  $E=5.3$  эВ. Указаны положения бесфононной линии FE, 1LO – и 2LO - линий люминесценции свободных экситонов и бесфононной линии излучения связанного экситона BE

Малое время жизни свободных экситонов в кристаллах LiH-Mg естественно объяснить большой вероятностью их безызлучательной рекомбинации на дефектах, присутствующих в активированных кристаллах. Форма 2LO-фононной боковой полосы (рис. 3.27) также говорит об отсутствии равновесного распределения свободных экситонов по кинетическим энергиям [3.101, 3.102].

Другой примечательной особенностью спектра экситонной люминесценции кристаллов LiH-Mg, наблюдаемого при возбуждении глубоко в экситонной зоне, является присутствие широкой полосы в области 4.85 эВ. Она находится в области энергий, лежащих ниже энергий резонансного перехода  $n=1s$  экситона, и ее большую полуширину нельзя объяснить только переходами в свободных экситонах с участием 1LO-фононов. Поэтому можно предположить, что часть ее обусловлена резонансной линией люминесценции локализованных экситонных состояний. Это предположение основано на том, что спектральное положение этой полосы совпадает с областью энергии, в которой происходит трансформация РКРС в люминесценцию связанных экситонов.

На рис. 3.28 приведены спектры вторичного свечения образцов LiH-Mg при возбуждении фотонами с энергией  $E = 4.828$  эВ, которая лежит в области предполагаемого резонансного перехода связанных экситонов.

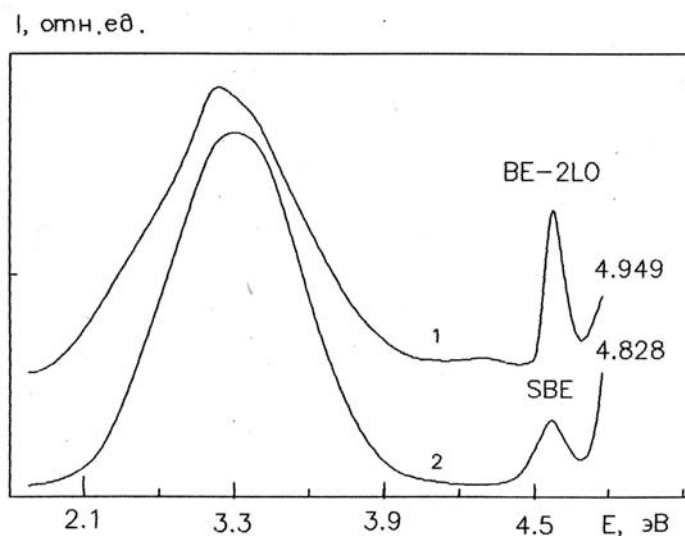


Рис. 3.28. Спектр вторичного свечения LiH-Mg при 4.2 K и энергиях возбуждающих фотонов 4.949 (1) и 4.828 эВ (2)

Спектр свечения состоит из широкой полосы 3.1 эВ и высокоэнергетической полосы 4.6 эВ, обозначенной нами SBE. Тщательное исследование формы полосы *SBE* и ее изменений при непрерывном изменении энергии падающих фотонов позволило установить, что эта полоса формируется в результате наложения двух спектральных компонент—линии РКРС (*RRS*) и резонансной линии люминесценции (*BE*) связанного экситона. На рис. 3.29 показано разделение спектра РВС связанных экситонов на составляющие компоненты.

Компонента *RRS* двигается вслед за линией возбуждения, причем энергетическое расстояние между *RRS* компонентой и линией возбуждения всегда равно энергии двух  $LO(\Gamma)$ -фононов. Это означает, что компонента *RRS* возникает в результате резонансного комбинационного рассеяния с участием двух  $LO(\Gamma)$ -фононов. Определенная таким образом энергия  $LO(\Gamma)$ -фонона равняется 0.135 эВ. Резонансный характер рассеяния виден из спектров, представленных на рис. 3.30 (см. также рис. 3.23).

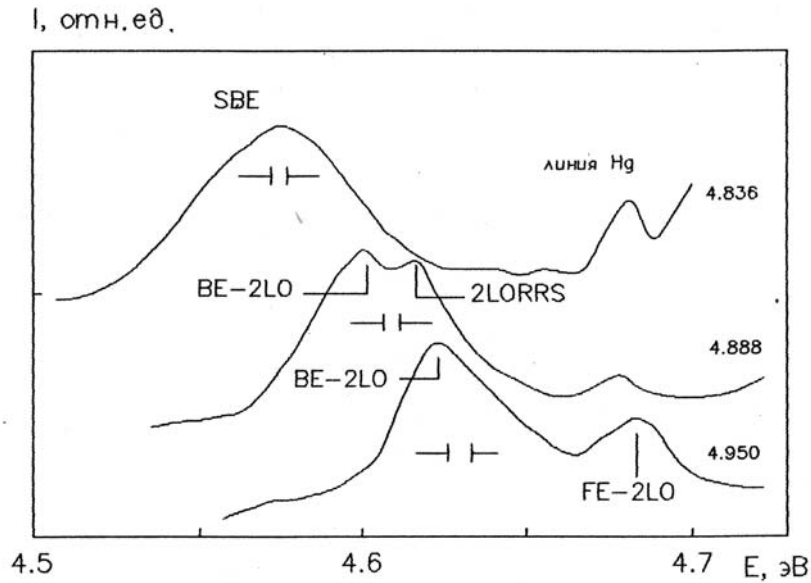


Рис.3.29. Спектры резонансного вторичного свечения LiH-Mg при 4.2 К и различных энергиях возбуждающих фотонов из области резонанса

Положение другой компоненты  $BE$  слабо меняется при изменении энергии возбуждающего фотона, и эту компоненту мы связываем с  $2LO(\Gamma)$ -линией люминесценции связанного экситона. Слабое изменение положения  $BE$  компоненты в области 4.578–4.620 эВ при изменении энергии возбуждающего фотона в интервале ( $4.8 < E < 5$  эВ) говорит о нетермализованном характере свечения.

При возбуждении в области ниже резонанса ( $E = 4.84$  эВ) вторичное свечение представлено комбинационным рассеянием света. По мере приближения энергии возбуждающего света к области резонанса наблюдается увеличение интенсивности  $2LO$ -линии комбинационного рассеяния. В случае точно резонансного возбуждения ( $E = 4.84$  эВ) вторичное свечение обусловлено суперпозицией линии РКРС и экситон-фононной люминесценцией связанных экситонов.

Энергетическое расстояние между  $BE$  компонентой и полосой 4.85 эВ, присутствующей в спектре люминесценции кристаллов LiH-Mg при возбуждении в экситонную зону (рис. 3.27), составляет величину порядка энергий двух  $LO(\Gamma)$ -фононов. Отсюда заключаем, что  $BE$  компоненту следует отождествить с  $2LO$ -фононной боковой полосой люминесценции связан-

ных экситонов, а линию 4.84 эВ с резонансной (бесфононной) линией излучения связанных экситонов.

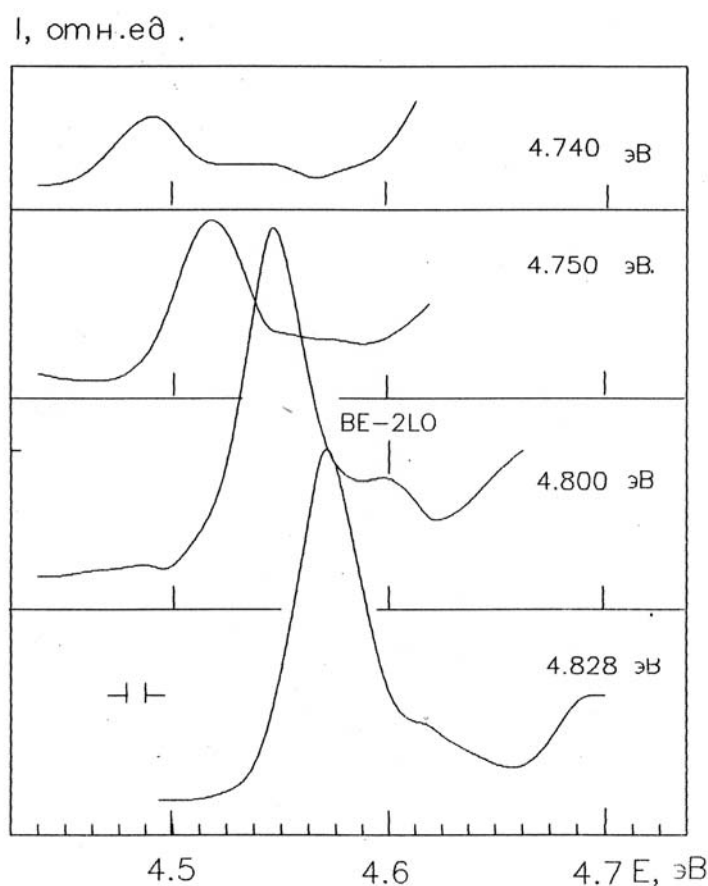


Рис. 3.30. Спектры резонансного вторичного свечения LiH-Mg при 60 К и различных энергиях возбуждающих фотонов из области резонанса

Большая ширина резонансной линии излучения связанных экситонов при возбуждении в глубине зоны свободных экситонов и ее сдвиг в сторону высоких энергий (рис.3.27) по сравнению с ее положением 4.84 эВ, определенным ниже по спектру возбуждения люминесценции связанных экситонов, говорит о неполной термализации основного состояния связанных экситонов.

Правильность классификации компонент вторичного свечения подтверждается исследованием формы спектра *BC* при различных энергиях падающего фотона при температуре 60 К (рис. 3.30). При 60 К интенсивность линии РКРС значительно превышает интенсивность линии *2LO*-повторения люминесценции связанного экситона, что согласуется с разными температурными зависимостями резонансного комбинационного рассеяния и люминесценции [3.106].

Резонансный характер излучательных переходов связанных экситонов следует из спектра возбуждения  $2LO$ -фононного повторения люминесценции (рис.3.26). Из рис. 3.26 видно, что максимум спектра возбуждения люминесценции связанных экситонов лежит в области части полосы свечения 4.85 эВ, представленной на рис. 6.10. Этот экспериментальный факт подтверждает сделанное ранее предположение о принадлежности полосы свечения в области 4.85 эВ резонансному излучению связанных экситонов.

Резонансное усиление эффективности  $2LO$ -комбинационного рассеяния с очевидностью следует из измерений при температуре 60 К, при которой интенсивность компоненты РКРС значительно превышает интенсивность линии  $2LO$ -повторения люминесценции связанного экситона (рис. 3.30). Это согласуется со спектральной зависимостью сечения рассеяния  $2LO$ -линии в кристаллах LiH-Mg, измеренной нами при температуре 80 К (см. рис. 3.23). Мы не наблюдали резонансного усиления  $2LO$ -рассеяния при возбуждении в полосу поглощения  $n = 1s$  экситона, которое наблюдается на чистых кристаллах (см. например [3.100, 3.105]). Это означает, что промежуточные состояния, ответственные за РКРС в кристаллах LiH-Mg, действительно связаны с состояниями связанных экситонов. Состояния свободных экситонов в результате сильного затухания из-за рассеяния на дефектах вызывают слабую интенсивность линии РКРС, которые практически не выделяются на фоне интенсивного РКРС, индуцированного реальными состояниями связанных экситонов.

В полупроводниках примесные состояния обуславливают появление дополнительного механизма, снимающего запрет на рассеяние первого порядка, поскольку отсутствие трансляционной симметрии для примесных состояний нарушает закон сохранения квазиимпульса, в результате чего волновые вектора фононов не определяются больше волновыми векторами фотонов [3.107]. Это должно приводить к появлению первого порядка рассеяния. На рис. 3.31 представлен спектр РКРС, подтверждающий присутствие рассеяния первого порядка в кристаллах LiH-Mg. При энергии падающего фотона  $E = 4.660$  эВ в спектре РКРС наблюдаются линии, возникающие при рассеянии света одним и двумя  $LO$ -фононами из точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Особенность в спектре РКРС около  $2LO$ -линии рассеяния связана, по видимому, с участием поперечных оптических фононов  $TO(W)$ . Сравнение интенсивности  $1LO$ -линии с интенсивностью разрешенной  $2LO$ -линии рассеяния показывает, что появление  $1LO$ -линии рассеяния в LiH-Mg не

может быть объяснено механизмом Мартина [3.107-3.109]. Эти результаты находятся в соответствии с данными по рассеянию света связанными экситонами в кристаллах CdS [3.110], подтверждая этим самым то, что промежуточные электронные состояния, актуальные в РКРС кристаллов LiH–Mg, представляют состояния связанных экситонов.

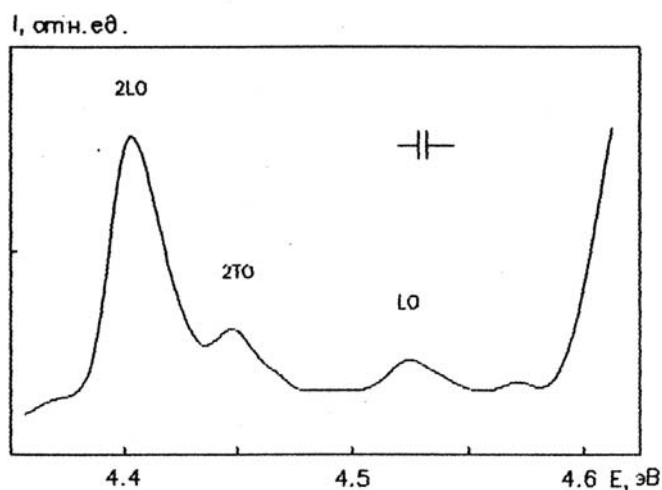


Рис. 3.31. Спектр РКРС кристаллов LiH–Mg при 125 К.  
Энергия возбуждающего фотона 4.66 эВ

Энергию связи связанного экситона можно определить по расстоянию между максимумом спектра возбуждения люминесценции связанного экситона, соответствующего резонансному переходу, и  $n = 1s$  линией свободного экситона (рис. 3.26). Спектроскопически измеренная величина энергии связи составляет 0.11 эВ, подтверждая результаты измерения при  $T = 80$  К. Значительная величина энергии связи говорит о сильной локализации электронного состояния связанного экситона. Это согласуется с наблюдаемыми достаточно большими ширинами полос люминесценции связанных экситонов и большой интенсивностью первого порядка РКРС.

Результаты исследования температурной зависимости люминесценции связанного экситона показаны на рис. 3.32. Зависимость интенсивности  $2LO$ –повторения люминесценции связанного экситона от температуры описывается выражением

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 \exp(-E_1 / kT) + C_2 \exp(-E_2 / kT)}, \quad (3.15)$$

с параметрами  $C_1 = 0.5 \pm 0.1$ ,  $E_1 = (0.013 \pm 0.002)$  эВ,  $C_2 = (3 \pm 2) \cdot 10^4$ ,  $E_2 = (0.1 \pm 0.01)$  эВ. Подобной зависимости подчиняется температурная зависимость люминесценции связанных экситонов в ряде полупроводников [3.99, 3.111].

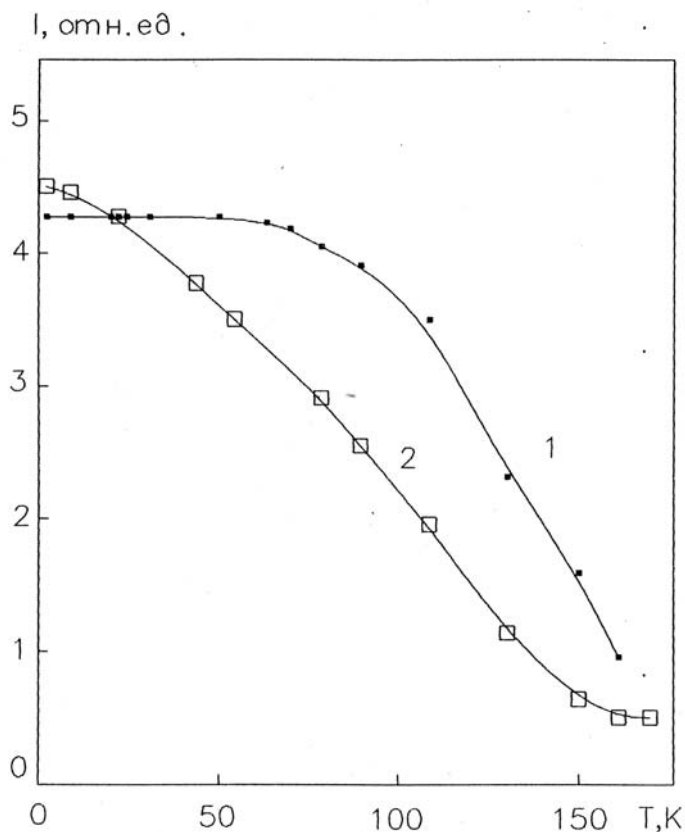


Рис. 3.32. Температурная зависимость люминесценции связанных экситонов большого радиуса (линия 4.57 эВ) (1) и малого радиуса (линия 3.1 эВ) (2). Энергия возбуждающих фотонов 4.949 эВ

Сравнение энергий активации  $E_1$  и  $E_2$ , определенных в результате подгонки экспериментальной температурной зависимости люминесценции к вышеприведенному выражению, с энергией связи связанного экситона, найденной из спектроскопических измерений, позволяет выяснить природу безызлучательных рекомбинационных процессов связанных экситонов в кристаллах LiH-Mg. Значение энергии активации, полученной для  $E_2$ , близко к значению энергии связи связанного экситона, найденного из спектроскопических измерений. Отсюда следует, что безызлучательный процесс с энергией активации  $E_2$  связан с термической диссоциацией связанных экситонов. Отсутствие уменьшения интенсивности люминесценции свободных экситонов в исследуемых кристаллах в интервале температур 50-100 К, в котором люминесценция свободных экситонов в чистых кристаллах гидроксида



лития по данным авторов эффективно тушится [3.112], подтверждает этот процесс.

Связанные экситоны, отвечающие за линию  $BE$  (4.57 эВ), являются экситонами большого радиуса, поскольку положение данной линии не зависит от типа введенной в кристалл примеси. Данная линия наблюдается также в кристаллах, активированных алюминием и цинком.

### *3.4.3. Резонансное вторичное свечение связанных экситонов малого радиуса*

Широкая компонента РВС с энергией 3.1 эВ также связана с экситонными состояниями, возмущенными дефектами  $Mg^{2+} - v_c^-$ . Спектр возбуждения этой компоненты приведен на рис. 3.33. Он лежит в том же спектральном диапазоне, в котором возбуждается и линия 4.57 эВ экситона большого радиуса. Но имеется незначительный сдвиг максимума спектра возбуждения широкой компоненты 3.1 эВ в низкоэнергетическую область относительно спектра возбуждения вторичного свечения экситонов большого радиуса (линия 4.57 эВ), который, вероятно, можно объяснить вкладом другой полосы свечения, перекрывающейся с компонентой 3.1 эВ и принадлежащей другим электронным возбуждениям (см. [3.114]).

Мы считаем, что электронные состояния, участвующие в поглощении возбуждающего света, являются общими для электронных возбуждений, обуславливающих линии 4.57 и 3.1 эВ. Наличие большого стоксового сдвига и большая ширина линии 3.1 эВ указывает на сильную локализацию электронного возбуждения, ответственного за данную линию. Это означает, что линия 3.1 эВ обусловлена радиационным распадом экситонов малого радиуса. Затухание свечения в области 3.1 эВ при 4.2 К составляет десятки минут, что может служить указанием на то, что релаксированное состояние экситона малого радиуса представляет собой триплетное состояние.

Образование экситонов большого и малого радиуса, вызванного одним и тем же дефектом в гидриде лития, напоминает явление существования свободных и автолокализованных экситонов в ЩГК [3.104]. Экситон малого радиуса в примесных кристаллах можно рассматривать как аналог автолокализованного экситона в чистых кристаллах. В нашем случае "захват" экситона большого радиуса происходит в результате совместного дей-

ствия потенциала примеси и поля деформации, вызванного примесным атомом. Такой "несобственный" захват экситонов в кристаллах со слабым экситон-фононным взаимодействием предсказан теоретически [3.115] и наблюдался недавно экспериментально в кристаллах  $\text{MgO-Ca}$  [3.116].

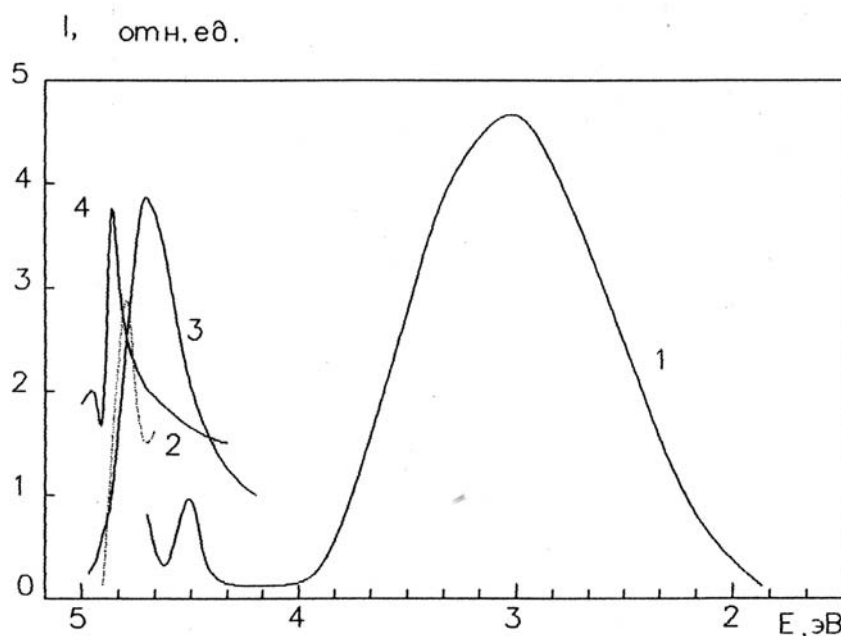


Рис. 3.33. Вторичное свечение (1), спектры возбуждения резонансного свечения экситонов большого радиуса (линия 4.57 эВ) (2) и свечения экситонов малого радиуса (линия 3.1 эВ) (3), спектр отражения (4) кристаллов  $\text{LiH-Mg}$  при 4.2 К

Температурная зависимость люминесценции экситонов малого радиуса описывается выражением (3.15), справедливым для люминесценции связанных экситонов большого радиуса (рис. 3.32, кривая 2). Измеренные параметры для связанных экситонов малого радиуса составляют:  $C_1 = (2.4 \pm 0.2)$ ,  $E_1 = (0.012 \pm 0.002)$  эВ и  $C_2 = (0.9 \pm 0.2) \cdot 10^3$ ,  $E_2 = (0.07 \pm 0.01)$  эВ. Из сравнения температурной зависимости люминесценции связанных экситонов большого и малого радиусов не следует наличие активационного барьера для перехода в состояние экситона малого радиуса.

Наличие двух энергий активации тушения люминесценций связанных экситонов малого радиуса говорит также о наличии двух каналов их безызлучательного распада. Энергия активации  $E_1 = 0.012$  эВ может отвечать процессу термализации в зону связанных экситонов большого радиуса, а энергия активации  $E_2 = 0.07$  эВ – их термической диссоциации. Меньшее значение термической диссоциации более сильно связанного состояния эк-

ситона малого радиуса по сравнению с энергией термической диссоциации экситона большого радиуса можно объяснить, вероятно, влиянием локальных колебаний экситонов малого радиуса.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных позволяет сделать заключение об образовании в кристаллах гидрида лития, активированных щелочноземельными металлическими примесями, связанных экситонов большого и малого радиуса. Дефекты, на которых происходит связывание экситонов, представляют собой комплексы, состоящие из ионов металлов и катионных вакансий. Из данных следует:

1. В LiH реализуется случай слабого экситон-фононного взаимодействия. Длинноволновый край фундаментального поглощения обусловлен длинноволновой частью полосы поглощения свободных экситонов.
2. Примесь Mg создает дополнительный потенциал, приводящий к локализации экситонов на длинноволновом краю поглощения (связанные экситоны большого радиуса) и захвату экситонов на примесях с образованием экситонов малого радиуса.
3. Связанные экситоны большого радиуса обуславливают резонансную люминесценцию и резонансное комбинационное рассеяние света кристаллов LiH.

### 3.5. Донорные экситоны в LiH и LiD, легированных переходными элементами

Наличие примесей переходных  $d$ -элементов в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах может вызывать разнообразные оптические явления в этих материалах, обусловленные богатым энергетическим спектром частично заполненных  $d$ -оболочек. Связывание экситонов  $3d$ -примесями в полупроводниках  $A_2B_6$  наблюдалось рядом авторов [3.117–3.119]. Изучение спектров связанных экситонов позволяет определять энергетическое положение уровней примесей и идентифицировать структуру энергетического состояния примеси [3.118].

Анализ экспериментальных данных по изучению оптических спектров поглощения показывает, что примесные переходные ионы  $4d$ - и  $5d$ -элементов создают в запрещенной зоне кристаллов LiH и LiD один или несколько глубоких энергетических уровней, что проявляется в существова-

нии переходов с переносом заряда, то есть переходов типа примесь – зона или зона – примесь. В процессе таких переходов возможно образование связанных состояний электронов и дырок или связанных "акцепторных" или "донорных" экситонов.

Ионы  $Rh^+$  можно рассматривать как изоэлектронные примеси в гидриде и дейтериде лития. В зависимости от соотношения ширины зоны и величины притягивающего потенциала примеси изоэлектронная примесь может создавать связанные состояния [3.120]. Переход электрона из основного состояния примесного атома в какое-либо из возбужденных состояний обычно приводит к появлению линейчатого спектра поглощения.

Следует отметить, что для примесей, обладающих рядом возбужденных состояний, спектр поглощения напоминает экситонный спектр. Поэтому представляется трудным разделить спектры, приписываемые связанным экситонам и обусловленные примесями, обладающими водородоподобной серией уровней. В нашем случае термин "связанный экситон" и "возбужденное состояние примеси" имеют один и тот же смысл, поскольку возбужденное состояние примеси в наших экспериментах создается непосредственно светом (см. [3.121]).

Анализ результатов оптических измерений и данных ЭПР показал, что одновалентные примесные ионы  $Rh^+$  ( $4d^8$ -оболочка),  $Ir^+$  ( $5d^8$ -оболочка) обладают характерными линейчатыми спектрами поглощения, которые объясняются образованием донорных экситонов. Переход электрона под действием света в связанное водородоподобное состояние описывается реакцией [3.118]



Скобки символизируют кулоновское взаимодействие электрона с дыркой на доноре.

Энергетические уровни одновалентных ионов  $Rh^+$ ,  $Ir^+$  размещаются далеко от края зоны проводимости гидрида (дейтерида) лития, поэтому поглощение, обусловленное этими процессами, лежит в видимой области спектра. Оптическое поглощение примесными ионами  $Rh^+$  в LiH и LiD показано на рис. 6.13. В спектре поглощения с длинноволновой стороны спектра поглощения наблюдается ряд линий, обусловленных возбуждением

электрона с основного уровня, а затем появляется сплошная полоса, связанная с фотоионизацией примесного центра.

Первая линия поглощения соответствует переходу донора из основного состояния в первое возбужденное состояние. Другие пики поглощения связаны с фононными повторениями, вызванными взаимодействием с локальными колебаниями примеси. Линии поглощения с большими энергиями сливаются с полосой полной ионизации донора. Уменьшение коэффициента поглощения с увеличением энергии связано с уменьшением вероятности перехода в точки, удаленные от дна зоны проводимости.

Облучение светом в область полосы полной ионизации примеси  $\text{Rh}^+$  приводит к образованию ионов  $\text{Rh}^{2+}$ , наличие которых регистрируется методом ЭПР. Спектр возбуждения парамагнитного состояния иона  $\text{Rh}^{2+}$  совпадает с полосой полной ионизации иона  $\text{Rh}^+$  (рис. 6.17).

Аналогичные процессы наблюдаются и на ионах  $\text{Ir}^+$  ( $5d$ -конфигурация). Оптическое поглощение ионами  $\text{Ir}^+$  в  $\text{LiH(D)}$  приведено на рис. 6.20. В отличие от иона  $\text{Rh}^+$  фононная структура спектра поглощения донорного экситона, образованного ионом  $\text{Ir}^+$ , возникает в результате взаимодействия с кристаллическими фононами, что соответствует более слабой электрон-фононной связи для более делокализованного электрона  $5d$ -оболочки иона иридия.

Эти же особенности в спектрах поглощения, вызванные связыванием экситонов на ионах  $\text{Ru}^+$ , образующихся после восстановления ионов  $\text{Ru}^{2+}$  при облучении УФ светом, наблюдаются в кристаллах  $\text{LiH(D)}-\text{Ru}$ . Полосу поглощения  $D$  в кристаллах  $\text{LiH(D)}-\text{Ru}$  можно связать с образованием донорного экситона, у которого дырочная компонента локализована на ионе  $\text{Ru}^+$ , в результате чего ион  $\text{Ru}^+$  заряжается положительно относительно решетки, а электрон захватывается кулоновским полем этого заряда. В этом случае электронный переход, ответственный за полосу  $D$ , описывается реакцией



где скобки символизируют кулоновское взаимодействие электрона с ионом  $\text{Ru}^{2+}$  (рис. 6.11).

Если учесть, что полоса  $C$  в  $\text{LiH(D)}-\text{Ru}$  формируется как переход электрона из валентной зоны на уровень иона  $\text{Ru}^{2+}$ , то сумма энергий полос

$C$  и  $D$  отвечает переходу электрона из валентной зоны в состояние донорного экситона. Складывая  $h\nu(C) + h\nu(D)$ , получаем 4.94 эВ для LiH-Ru и 5.02 эВ для LiD-Ru, что весьма близко к положению первой экситонной полосы для чистых кристаллов LiH и LiD [3.113]. Описанная картина электронных переходов изображена на рис. 6.11.

### *Выводы*

1. В гидриде лития край фундаментального поглощения формируется экситонами. Сила экситон–фононного взаимодействия в гидриде лития по порядку величины сравнима с силой экситон–фононного взаимодействия в полупроводниках, величина ее недостаточна для обеспечения автолокализации экситонов.

2. Наличие металлических примесей оказывает влияние на процессы локализации экситонов и образования связанных экситонов. Связанные экситоны, возникающие в результате захвата свободных экситонов, и связанные экситоны, образующиеся при непосредственном возбуждении примесных ионов, различаются не только терминологически.

3. При захвате свободных экситонов структура связанных экситонов определяется структурой свободных экситонов, роль примесей сводится к созданию необходимых условий для локализации экситонов. Такая ситуация реализуется в кристаллах гидрида лития, активированных щелочноземельными металлическими примесями (Mg, Al, Zn).

4. Примеси переходных металлов  $4d$ - и  $5d$ -групп (Ru, Rh, Ir) создают глубокие уровни в запрещенной зоне гидрида и дейтерида лития, связанные экситоны образуются непосредственно светом при возбуждении этих ионов.

## Глава 4

### ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ LiH

#### 4.1. Образование радиационных дефектов *Френкеля* при ударном и подпороговом механизмах

Долгое время считалось, что распад экситонов с образованием дефектов в LiH происходит в основном в регулярных участках кристалла через автолокализацию ЭВ так же, как в ЩГК. Для гидрида лития было обнаружено, что дефектообразование в кристалле эффективно идет с участием примесей [4.1]. Для того чтобы определить основной канал дефектообразования, следует прежде всего разделить ударный и подпороговый механизмы образования френкелевских радиационно-индуцированных дефектов, а затем разделить механизмы, связанные с распадом ЭВ около дефектов и (или) в регулярных узлах решетки, если это имеет место.

*Чолахом, Скосырским* и др. были выполнены измерения порога ударного дефектообразования в LiH [4.2]. Число наведенных дефектов определялось по площади кривой поглощения *F*-агрегатных центров и литиевых коллоидов. На рис. 4.1 приведена зависимость скорости дефектообразования гидрида лития после облучения моноэнергетическими электронами. Видно, что скорость дефектообразования LiH резко возрастает при энергии электронов в диапазоне 17 – 19 кэВ. При этой энергии электронов ионы водорода *H*<sup>+</sup> получают энергию отдачи  $E_d$ , равную 37 – 42 эВ.

Разделить подпороговые механизмы дефектообразования можно и по низкотемпературному распределению дефектов в кристалле. При распаде автолокализованных ЭВ так же, как при ударном смещении ионов, дефекты должны быть распределены, в основном, равномерно по кристаллу, а в случае распада околопримесных ЭВ радиационные дефекты должны образовывать скопления. Такое различие в местоположении отражается в различии характеристик дефектов, процессов их накопления и агрегатизации.

Еще в исследованиях *Претцеля* [4.3] и *Боумана* [4.4] было обнаружено различие ЭПР характеристик  $F$ -центров, созданных нейтронами (ударно) и УФ-облучением. Но раньше это различие объяснялось образованием  $F$ -центров при УФ-облучении в тонком приповерхностном слое. В нашей работе [4.5] показано, что и при объемном подпороговом облучении кристаллов LiH рентгеновской радиацией образуются обменно-взаимодействующие  $F$ -центры так же, как и при УФ-облучении.

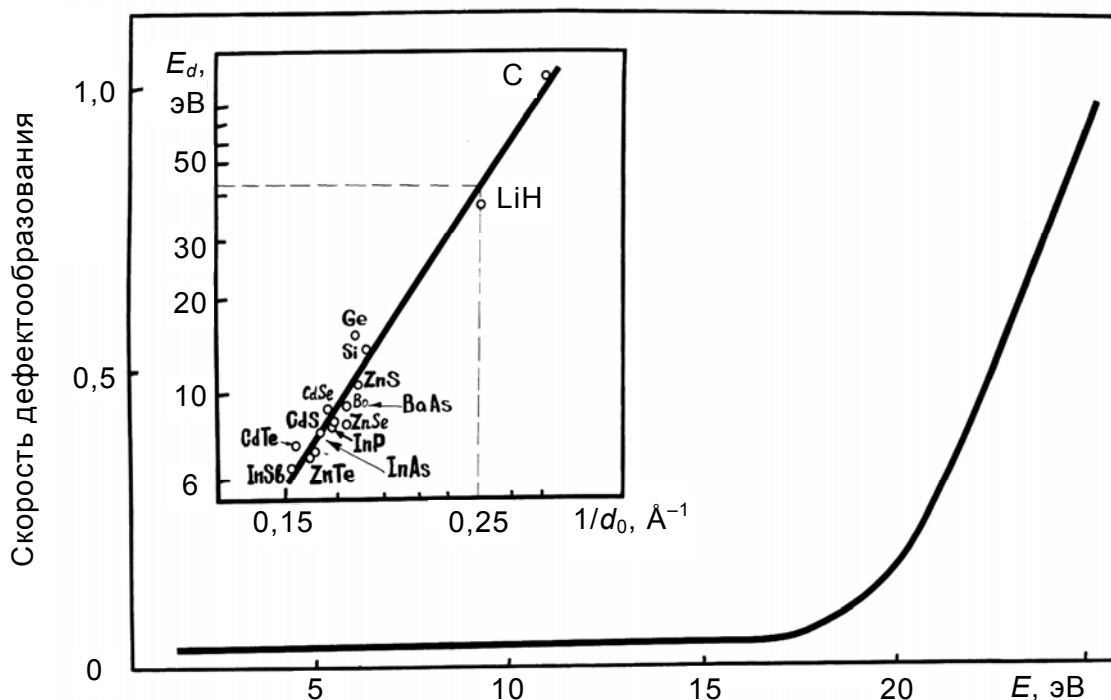


Рис. 4.1. Зависимость скорости дефектообразования  $F$ -агрегатных центров от энергии электронов [4.2]

Кучное расположение  $F$ -центров, созданных в LiH при подпороговом облучении, сказывается и на форме их полос поглощения. В работе [4.7] было обнаружено, что вследствие неоднородного уширения полоса поглощения  $F$ -центров, созданных подпороговыми механизмами, сдвинута в длинноволновую сторону, в сравнении с полосой  $F$ -центров, созданных ударно электронами (рис. 4.2). Неоднородное уширение полосы  $F$ -центров при УФ-облучении подтверждается экспериментами по фотообесцвечиванию.

Кучное расположение  $F$ -центров, полученных при распаде ЭВ, проявляется в более быстром насыщении числа  $F$ -центров от дозы об-



лучения, в различии кинетики накопления и температурных зависимостей рекомбинации и агрегатизации по сравнению с соответствующими зависимостями для  $F$ -центров, созданных ударно. В то же время характеристики  $F$ -центров при подпороговом облучении в области собственного поглощения номинально чистых кристаллов и облучении активированных кристаллов в области примесного поглощения практически совпадают. Это говорит о единой природе подпороговых механизмов дефектообразования в чистых и активированных кристаллах LiH. Такой же вывод следует из спектра создания  $F$ -агрегатных центров в кристаллах LiH, представленного на рис. 4.3. Наиболее эффективно дефектообразование протекает при прямом возбуждении локальных центров, поглощающих свет около края фундаментального поглощения LiH. Облучение LiH в этой же спектральной области приводит к выделению газообразного водорода. То есть экспериментально наблюдаются оба компонента френкелевской пары радиационно-индуцированных дефектов.

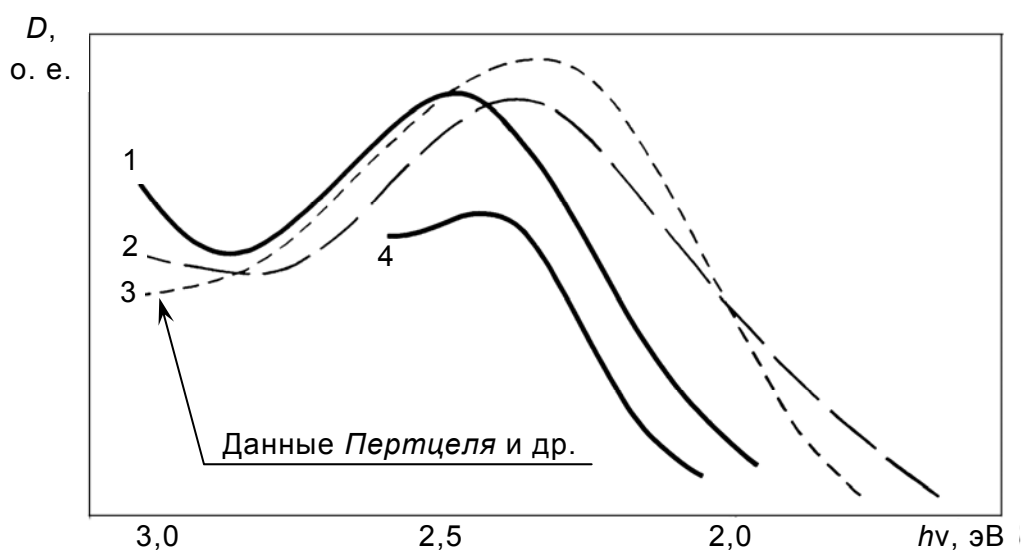


Рис. 4.2. Спектры поглощения кристаллов LiH (1,2,3) LiH:Na (4), облученных электронами  $E = 5$  МэВ (1, 4), светом с  $h\nu = 3,9$  эВ (2), рентгеновской радиацией (3) [4.4] при  $T = 80$  К

Таким образом, показано, что дефекты в LiD и LiH образуются при ударном смещении ионов и в результате распада ЭВ, локализованных около нарушений кристаллической структуры. Распад автолокализованных ЭВ в гидриде лития с образованием френкелевских радиационных дефектов не наблюдается.

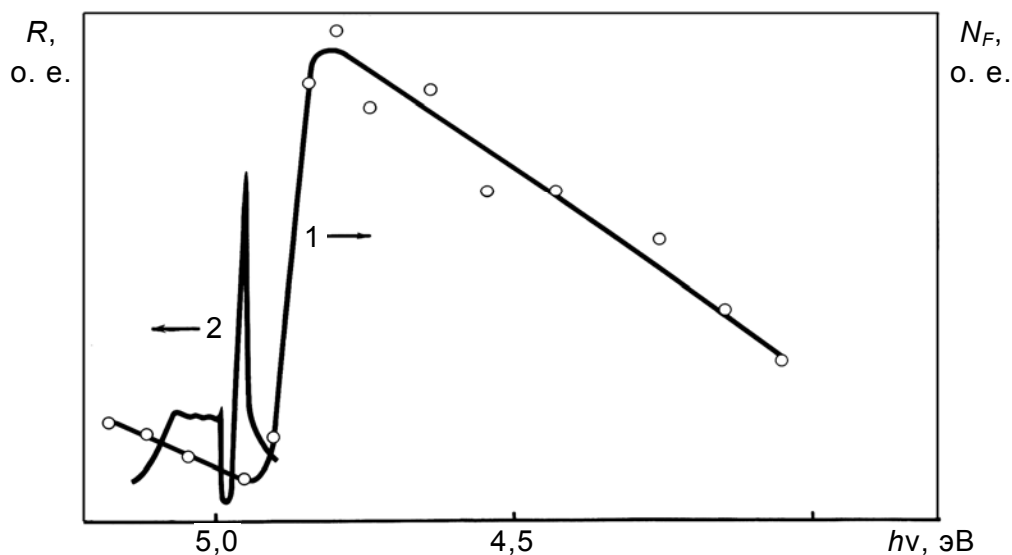


Рис. 4.3. Спектры создания  $F$ -агрегатных центров (1) кристаллов LiH при облучении светом и спектр отражения при  $T = 4,2$  K (2)

#### 4.2. Безызлучательный распад экситонов с образованием френкелевских дефектов в чистых и примесных кристаллах LiH

Для ЩГК подробно изучено явление генерации френкелевских РД при селективном создании экситонов УФ-радиацией [4.8, 4.9]. В большинстве ЩГК РД возникают в основном в результате распада АЛЭ в регулярных участках кристаллической решетки без участия доррадиационных дефектов. В щелочных иодидах с высокоподвижными СЭ часть френкелевских РД возникают в результате взаимодействия экситонов с доррадиационными дефектами.

Еще в первых работах *Претцеля* [4.4] было установлено, что при облучении ИИ кристаллы гидрида лития заметно окрашиваются. Абсорбционным и ЭПР-методами были обнаружены и идентифицированы некоторые электронные и дырочные центры. Создание  $F$ -центров с полосой в спектре поглощения при 2,4 эВ происходит в процессе длительного облучения кристаллов при  $T = 80$  K электронами, нейтронами, рентгеновским излучением. Вторая характерная полоса 3,5 эВ связывалась с дырочным  $V^*$ -центром, который имеет, вероятно, структуру, аналогичную  $V_K$ -центру в ЩГК. Создание центров окраски при комнатных температурах изучалось и в ряде других работ [4.10 – 4.13]. В этом случае при облучении кристаллов возникают предколлоидаль-

ные центры, литиевые коллоиды, молекулярный водород в виде пузырей. Необходимые ссылки наиболее полно представлены в [4.14, 4.15].

Спектр наведенного поглощения LiH после возбуждения на длинноволновом спаде экситонной полосы фотонами 4,886 эВ при  $T = 4,2$  К приведен на рис. 4.4. Спектр состоит из широкой полосы, охватывающей всю видимую и ближнюю УФ-части спектра и накладывающихся на нее полос с максимумами 2,4 и 3,5 эВ. Аналогичные полосы возникают после облучения кристаллов при 80 К рентгеновской радиацией или электронами ускорителя с энергией 5 МэВ. После отжига до 295 К в спектре появляется полоса с максимумом 2,0 – 2,1 эВ, соответствующая поглощению литиевых коллоидов [4.16]. Здесь же на рис. 4.3 приведен по данным [4.4] измеренный при  $T = 80$  К спектр наведенного поглощения после облучения кристалла в потоке нейтронов флюенсом  $9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  в канале ядерного реактора при  $T = 80 - 200$  К. Так же как и в случае облучения LiH фотонами, селективно создающими экситоны, наблюдается широкая полоса поглощения и накладывающиеся на нее полосы 2,4 и 3,5 эВ. Это указывает на то, что в гидриде лития безызлучательный распад экситонов служит причиной создания РД.

Теоретические оценки энергии создания анионных РД (ионов водорода и вакансий  $V^+$ ) в LiH дают значение 2,4 эВ, катионных РД (междоузельных ионов  $\text{Li}^+$  и катионных вакансий) дают значение 2,3 эВ [4.15, 4.18]. Это означает, что энергии СЭ достаточно для создания пары френкелевских РД. Но так как СЭ в LiH высокоподвижны, имеют малое время жизни на регулярных узлах относительно периода колебаний кристаллообразующих частиц, то СЭ непосредственно не могут распасться с образованием френкелевских РД.

При облучении кристалла рентгеновской или УФ-радиацией, включающей ударный механизм образования РД (порог ударного механизма образования РД в LiH при электронном возбуждении находится при  $E_e = 17 - 19$  кэВ, которому соответствует  $E_d = 37 - 42$  эВ [4.2]), возможно проявление либо ионизационного механизма, либо механизма образования дефектов в результате распада локализованных экситонов. Как показано в [4.9], ионизационный механизм *Варли* для ЩГК маловероятен, поскольку время жизни ионизованных состояний анионов  $\tau_0$  меньше периода собственных колебаний решетки. Есть основания считать, что это справедливо и для LiH, так как  $\tau_0$  обратно пропорциональ-

но ширине валентной зоны, для LiH она шире, чем в ЩГК, и составляет не менее 6 эВ (см. главу 3).

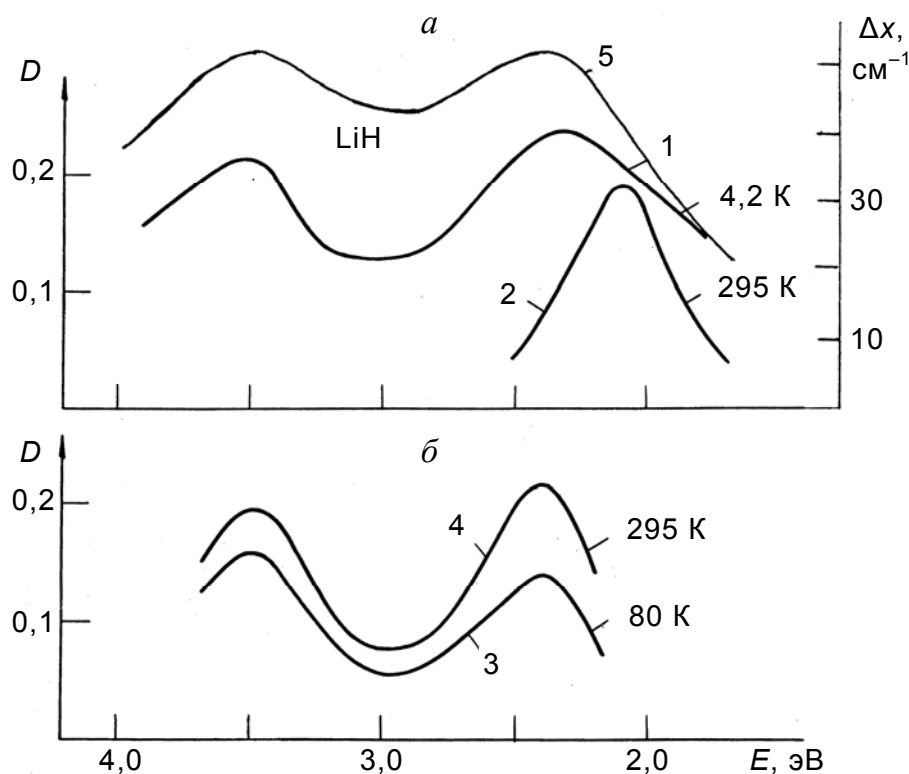


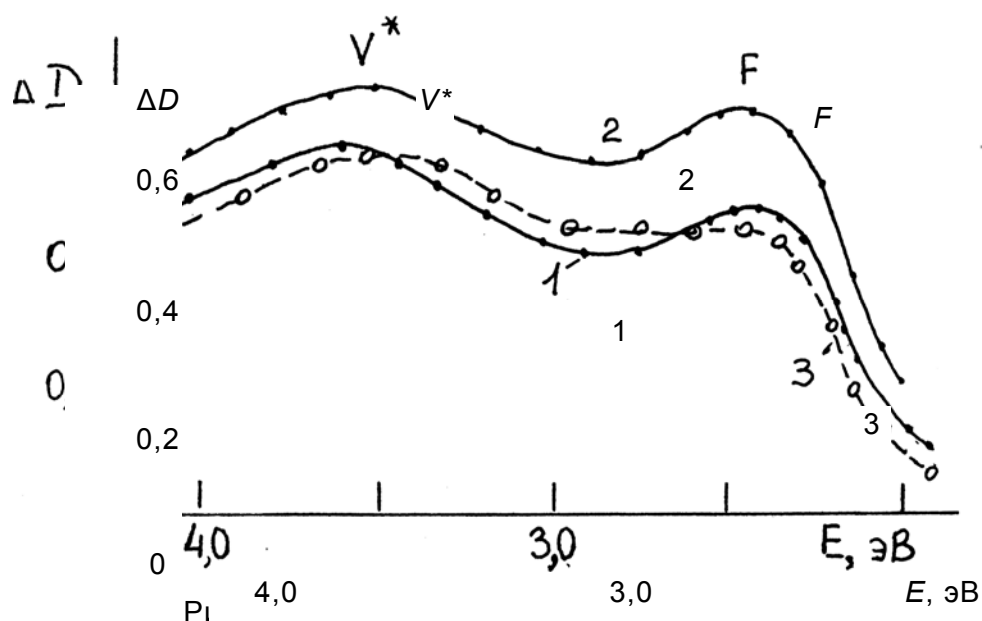
Рис. 4.4. Спектр наведенного поглощения LiH после облучения фотонами  $E = 4,886$  эВ при  $T = 4,2$  К (1, 2) и после возбуждения первым импульсом электронов ускорителя через 1 мкс после окончания импульса [4.20] (3, 4), после облучения реакторными нейтронами при  $T = 80 - 200$  К [4.7] (5)

Дозовая зависимость образования  $F$ -центров при облучении LiH и LiD импульсами электронов с энергией 200 кэВ при  $T = 80$  К содержит две стадии накопления РД: нелинейный участок с высокой скоростью накопления РД и линейную стадию вплоть до концентрации  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что превышает число дорадиационных дефектов в кристалле (анионных вакансий). Их наличие ответственно, вероятно, за начальный участок кривой накопления  $F$ -центров. Следует подчеркнуть, что подобная зависимость числа  $F$ -центров от дозы облучения рентгеновским излучением при  $T = 80$  К наблюдалась для LiH в [4.4]. Дозовая же зависимость накопления  $F$ -центров, созданных бэта-частицами в LiH – LiT [4.19], имеет стадию насыщения при концентрации  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Такое насыщение объясняется по увеличению времени спин-решеточной релаксации электронов  $F$ -центров в спектрах ЭПР увеличением скорости рекомби-

нации и преимущественной агрегатизацией  $F$ -центров при большой объемной плотности. Дозовые зависимости накопления РД показывают, что число образующихся центров, во-первых, не определяется лишь перезарядкой дорадиационных дефектов, во-вторых, не может быть обусловлено эффектами плотности электронного возбуждения. Факт эффективного образования РД в LiH при облучении кристалла фотонами в экситонной полосе поглощения (концентрация  $F$ -центров при облучении в течение 20 ч при  $T = 80$  К  $n = 8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>), характерная дозовая зависимость накопления наряду с малой эффективностью образования РД по ионизационному механизму, указывают, что основной причиной образования РД в LiH является безызлучательный распад релаксированных (локализованных) экситонов.

На такой вывод указывает также следующее обстоятельство. При взаимодействии экситонов или ЭДП с дорадиационными анионными вакансиями должны возникать по аналогии с ЩГК возбужденные состояния  $F^*$ -центров, и  $F$ -полоса поглощения должна появляться после инерционного перехода  $F^*$ -центров в основное состояние. Однако время нарастания  $F$ -поглощения, измеренное нами при возбуждении LiH при  $T = 295$  К электронным пучком с длительностью 50 пс, не превышает 200 пс (эксперимент проведен совместно с Э. Д. Алукером и Р. Г. Дейчем). Это свидетельствует о создании  $F$ -центров при электронном облучении не в возбужденном, а в основном состоянии.

Метод импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением является весьма информативным для изучения процессов образования и эволюции РД. На рис. 4.5 представлены спектры наведенного поглощения LiD, измеренные при  $T = 80$  К через 10 нс после облучения кристалла импульсом электронов длительностью менее 10 нс. Эксперименты выполнены в ТПУ совместно с А. А. Малышевым, В. Ю. Яковлевым. Как и в стационарных спектрах при  $T = (80 - 300)$  К на фоне широкой полосы наблюдаются две полосы, соответствующие созданию  $F$  и  $V^*$ -центров в LiH. Концентрация  $F$ -центров, созданных за один импульс при  $T = 300$  К, рассчитанная по формуле Смакулы при условии, что толщина окрашенного слоя  $d$  равна максимальному пробегу электронов с  $E_e = 250$  кэВ ( $d = 0,15$  см), а сила осциллятора для  $F$ -центра  $f = 0,19$  [4.19] составляет  $1,2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.



и LiH:Na (0,1 %) (3), измеренные при 80 К (1, 3) и 295 К (2) через 10 нс после окончания импульса электронов [4.17, 4.20]

Кинетика уменьшения оптической плотности в обеих полосах существенно зависит от температуры (рис. 4.6). Увеличение температуры до 300 К приводит к появлению в кинетике релаксации коротких составляющих. Так, для  $F$ -центра наблюдаются компоненты с временем затухания менее 10 нс, 0,2 мкс, 3 мкс и более 10 мкс. Эффективность генерации  $F$ -центров, определяемая по наведенной оптической плотности, измеренной через 10 нс после электронного импульса, растет при повышении температуры от 80 К и максимальна в области 170 – 220 К. Этот максимум и дальнейший спад эффективности образования РД при дальнейшем повышении температуры является аппаратным эффектом и такая температурная зависимость оптической плотности связана с появлением в кинетике релаксации более коротких составляющих со временем затухания  $\tau < 10$  нс.

При исследовании  $F$ -центров методом ЭПР авторы [4.4] показали, что с повышением температуры от 80 до 300 К концентрация  $F$ -центров существенно падает. Но как следует из импульсных измерений, это связано не с уменьшением эффективности генерации  $F$ -центров, а с их распадом и преобразованием в более сложные центры. При 300 К сразу после облучения возникают изолированные  $F$ -центры

(полоса 2,4 эВ), которые со временем преобразуются в более сложные *F*-агрегатные центры и, в конечном счете, в литиевые коллоиды (полоса 1,9 – 2,0 эВ в СП). Кинетика образования литиевых коллоидов определяется температурой кристалла и размером образующихся коллоидов, а время их образования составляет десятки-сотни миллисекунд [4.20].

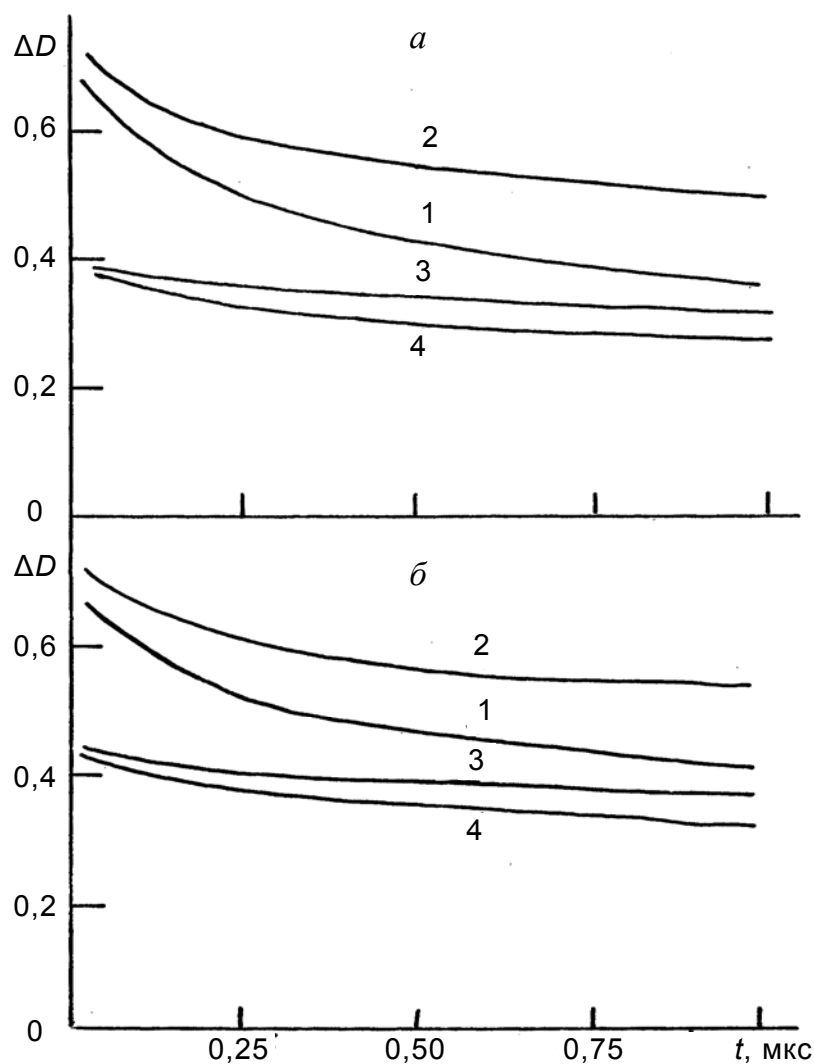


Рис. 4.6. Кинетика измерения оптической плотности в полосах поглощения 2,4 (а) и 3,5 эВ (б) при 295 К (1, 2) и 80 К (3, 4) кристаллов LiH (1, 4) и LiH:Na (2, 3) после облучения первым импульсом электронов ускорителя [4.17, 4.20]

Весьма важным для понимания механизмов распада экситонов с образованием РД в LiH является вопрос о том, где происходит распад ЭВ: в регулярных узлах решетки или с участием примесных центров или дорадационных дефектов. Для выяснения роли примеси в процессах образования РД в LiH были изучены СП кристаллов LiH(D):Na

с различной концентрацией примеси при стационарном рентгеновском и УФ-облучении и при импульсном облучении электронами. При стационарном облучении рентгеновским излучением или фотонами, селективно создающими экситоны, при 80 К спектры наведенного поглощения чистого и примесного кристаллов практически совпадают. Однако имеются два отличия.

Во-первых, при малых дозах УФ-облучения, а также в СП, разрешенных во времени (см. рис. 4.5), в спектре наведенного поглощения LiH:Na явно проявляется полоса 2,7 эВ, которая с ростом дозы трансформируется в полосу 2,4 эВ, соответствующую поглощению  $F$ -центров.  $F$ -подсветка в чистых кристаллах приводит к разрушению как  $F$ -центров, так и комплементарных им дырочных  $V^*$ -центров. В примесных же LiH:Na  $F$ -подсветка также разрушает  $F$ -центры, но восстанавливает поглощение в области 2,7 эВ, при этом поглощение дырочных  $V^*$  центров остается неизменным, т. е. возникающие при  $F$ -подсветке электроны не рекомбинируют с  $V^*$ -центрами, как в чистых кристаллах, а согласно данным ЭПР [4.21] захватываются на примесном центре с образованием атомов  $\text{Na}^0$ . При  $T > 230$  К атомы  $\text{Na}^0$ , как показано методом ЭПР, разрушаются, и уход электрона с  $\text{Na}^0$  вновь формирует полосу поглощения  $F$ -центров (см. подробнее [4.14]).

Второе отличие: выход стабильных  $F$ - и  $V^*$ -центров в примесных кристаллах LiH(D):Na на порядок выше, чем в чистых. Данные рис. 4.6 позволяют объяснить этот факт: кинетика распада центров в чистых и примесных кристаллах существенно отличается. Введение натрия, как и для ЩГК, способствует стабилизации и накоплению РД. Из рис. 4.6 также следует, что при 80 – 300 К эффективность образования РД, измеренная через 10 нс после окончания импульса электронов в LiH и LiH:Na, практически одинакова (отличие 10 %). Это может указывать на то, что количество образующихся РД за время электронного импульса не зависит от наличия примесных центров (согласно [4.22] это проявляется и в LiH:Mg,Al,Li), другими словами распад ЭВ с образованием РД в LiH идет без участия примесного центра. В этом случае увеличение эффективности генерации  $F$ -центров в чистых и примесных кристаллах при повышении температуры выше 80 К может быть связано с увеличением вероятности перехода СЭ в локализованное состояние, из которого происходит безызлучательный распад с образованием РД.



С другой стороны, как показывают эксперименты, эффективная генерация РД в примесных кристаллах  $\text{LiH(D):Na}$  в отличие от чистых кристаллов  $\text{LiH}$  происходит даже при облучении фотонами с  $E_{\hbar\omega} < E_g$ , например, при селективном создании СВЭ малого радиуса (3,9 эВ) (см. также рис. 3.14). В этом случае, как показано выше, электрон от иона  $\text{H}^-$  переносится на ион  $\text{Na}^+$ . После этого возможны процессы:

1. Обратная рекомбинация электрона с  $\text{H}^-$ , что сопровождается излучением фотона или выделением тепла.
2. Миграция возникающей  $s$ -дырки по кристаллу с локализацией на каком-либо дефекте.
3. Смещение атома водорода в междоузлие и уход его от  $F$ -центра.

Первый процесс в  $\text{LiH:Na}$  может осуществляться с излучением фотона, о чем говорит наличие люминесценции 2,7 эВ. Экспериментальные доказательства второго процесса пока не получены. Последний процесс ведет к образованию френкелевских РД. Для него может быть непротиворечиво предложена следующая модель. При создании СВЭ (непосредственным возбуждением фотонами 3,9 эВ или за счет захвата и релаксации СЭ или рекомбинации электронов и дырок на ионах  $\text{Na}^+$ ) энергия, выделяющаяся при безызлучательном распаде СВЭ, делится между тяжелой примесью и легким атомом водорода в соответствии с отношением их масс (отношение масс более 20). Атом водорода, получив основную часть энергии, вылетает в междоузлие с большим запасом энергии, что позволяет ему даже при низких температурах достаточно далеко (с точки зрения обратной рекомбинации) удалиться от образующегося около примеси  $F(\text{Na})$ -центра. В этой модели при распаде СВЭ рождаются  $F$ -центры, искаженные примесью. Экспериментально абсорбционными методами их выделить трудно вследствие большой ширины полос поглощения. Однако нами была обнаружена и в [4.23] изучена люминесценция таких  $F(\text{Na})$  центров в ИК-области спектра (полоса с максимумом 950 нм при 80 К) для кристаллов  $\text{LiH:Na}$ , что указывает на реализацию рассмотренной модели.

Второй компонент френкелевской пары – междоузельный атом водорода высоко подвижен, поиски его проявления в спектрах ЭПР не дали положительного результата даже при  $T = 1,4$  К [4.15]. Он имеет возможность стабилизации либо при объединении в молекулу  $\text{H}_2$ , либо за счет локализации около ионов  $\text{Na}^+$ . Первая возможность явно реализу-

ется в чистых кристаллах при 300 К и доказывается наблюдением молекулярного водорода различными методами, см. [4.15]. Интенсивная полоса поглощения 3,5 эВ ( $V^*$ -центры) свидетельствует о таком процессе и при 80 К. Другая возможность реализуется в примесных кристаллах. На это указывают импульсные измерения (изменение кинетики в полосе 3,5 эВ) и наблюдаемый *Халдре* [4.21]) сигнал ЭПР атомарного водорода (наряду с  $F$ -центрами) в рентгенизованных при 80 К кристаллах LiH:Na и LiH:Mg.

Для определения состояний, из которых происходит распад ЭВ с образованием РД, весьма информативным является спектр создания РД. Такой спектр был измерен для LiH:Na *Пустоваровым* и *Полиенко*. Количество образующихся при 295 К  $F$ -агрегатных центров контролировалось абсорбционным методом. За меру числа наведенных РД принималась интегральная площадь под всей кривой поглощения электронных центров. На рис. 4.7 приведен такой спектр, нормированный на равное число возбуждающих фотонов. Каждая точка получена за 0,5 – 2 ч облучения через монохроматор с отжигом кристалла до 450 К после облучения в данной точке спектра. РД могут эффективно генерироваться облучением кристалла фотонами, не только селективно создающими ЭДП или экситоны, облучением не только в области урбаховского хвоста поглощения, но и с преимущественной эффективностью в области прозрачности кристалла. Несколько похожий спектр для LiH наблюдали авторы [4.13, 4.24] (см. рис. 4.7), при этом в [4.13] применялась вышеописанная методика измерения, а в [4.24] контролировалось выделение молекулярного водорода масс-спектрометрическим методом. Из этих спектров следует, что как в чистых, так и в примесных кристаллах LiH радиационные дефекты эффективно генерируются при безызлучательном распаде локализованных ЭВ.

Участие примеси натрия в формировании более сложных центров окраски изучено в [4.14, 4.18, 4.20]. Абсорбционным методом показано, что наличие примеси препятствует агрегатизации центров в литиевые коллоиды. Термическая диссоциация  $F$ -центров наблюдается в районе температур 220 – 240 К и, согласно измерениям оптически наведенного дихроизма, центры, формирующие полосу поглощения в области 2,5 – 1,5 эВ, при 295 К изотропны.

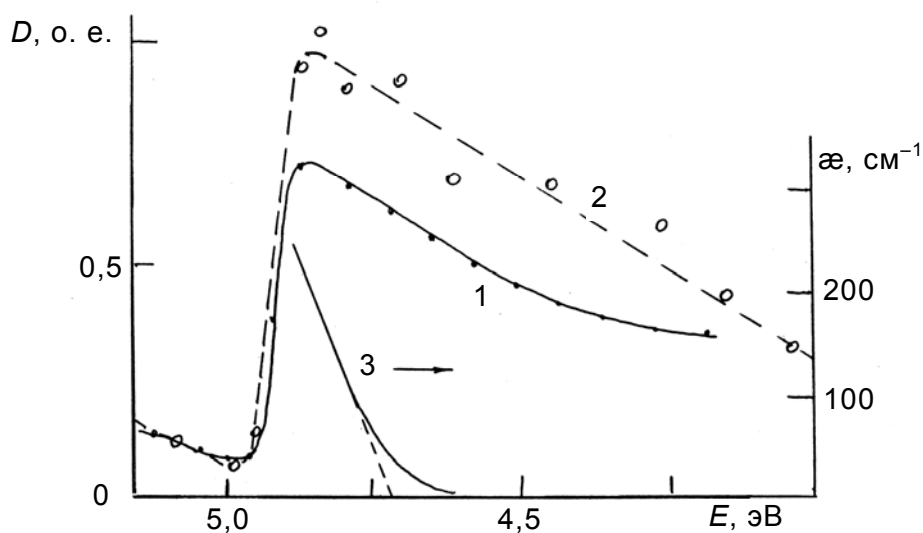


Рис. 4.7. Спектры создания  $F$ -агрегатных центров в  $\text{LiH:Na}$  (1) и  $\text{LiH [4.13]}$  (2), спектры поглощения  $\text{LiH}$  (3),  $T = 300 \text{ K}$

Таким образом, в чистых кристаллах  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$  безызлучательный распад экситонов с образованием РД происходит без участия примесных центров (не нужно путать с дорадиационными дефектами ростового происхождения!). В примесных же кристаллах наряду с этим образуются СВЭ, которые имеют эффективный канал безызлучательного распада с образованием френкелевских РД, искаженных примесью. Прямые эксперименты показывают, что в оптическом отношении гидрид лития - материал нерадиационностойкий. Эффективность генерации  $F$ -центров в наиболее чистых  $\text{LiH}$  сравнима с выходом  $F$ -центров в ЩГК. Так, оптическая плотность в полосе поглощения  $F$ -центров через 10 нс после импульса электронов при 295 К в  $\text{LiH}$  меньше, чем в  $\text{KCl}$  всего лишь в 1,3 раза.

#### 4.3. Кинетика дефектов решетки гидрида лития

Собственные точечные дефекты (дефекты *Шоттки* – анионные и катионные вакансии) создают в решетке ионного кристалла локализованные состояния, которые определяют многие его физические свойства. Наличие собственных дефектов кристаллической решетки гидрида лития обуславливает их миграцию по узлам решетки при повышенных температурах. Кинетические параметры дефектов (подвижность, коэффициент диффузии, энергия активации миграции) определяют такие явления, как ионная проводимость, самодиффузия, а также влияют на вто-

ричные процессы в кристаллах, возникающие при взаимодействии между дефектами.

Электропроводность гидрида и дейтерида лития исследовалась рядом авторов [4.25 – 4.30]. По аналогии с ЩГК некоторые исследователи полагают, что его проводимость обусловлена миграцией катионов по катионным вакансиям [4.24 – 4.27]. Катионный характер проводимости подтверждается наблюдением повышения электропроводности кристаллов гидрида лития при его легировании магнием, что связывается с увеличением концентрации катионных вакансий [4.25]. Другие авторы [4.30] обнаружили увеличение электропроводности при легировании ионами  $S^{2-}$ , на основании чего был сделан вывод о том, что ионная проводимость гидрида лития обусловлена миграцией анионных вакансий.

Существенное значение для характера электропроводности гидрида лития имеет степень нестехиометричности его состава. Обычно монокристаллы гидрида лития имеют недостаток водорода, что проявляется в голубоватой окраске выращиваемых кристаллов. В таких кристаллах преобладающими дефектами являются водородные вакансии,  $F$ -центры,  $F$ -агрегатные центры. Перенос электронов этих центров вызывает электронную проводимость гидрида лития [4.28, 4.30, 4.31].

Самодиффузия в гидриде лития также связана с миграцией катионных и анионных вакансий. Экспериментальное изучение самодиффузии в LiH различными методами также дает противоречивые результаты [4.32 – 4.37]. Исследование самодиффузии ионов решетки методом стабильных изотопов указывает на более высокую миграцию анионов по сравнению с катионами [4.34]. Результаты исследования самодиффузии методом стационарного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) также говорят о том, что более подвижными в гидриде лития являются ионы водорода [4.32]. По данным импульсного ЯМР подвижность лития выше, чем водорода при низких температурах, а при  $T = 520$  К скорость диффузии ионов водорода становится больше по сравнению со скоростью диффузии ионов лития [4.35, 4.37]. Изучение стационарным методом ЯМР кристаллов гидрида лития, содержащего различные концентрации примесей  $Mg^{2+}$  и  $O^{2-}$ , позволило авторам [4.32] предположить, что преобладание анионного или катионного характера переноса определяется соотношением концентраций двухвалентных катионных и анионных примесей.

Большинство вышеописанных результатов получены как на поликристаллических, так и на монокристаллах гидрида лития с неконтролируемым составом примесей. Для получения достоверной информации о природе механизма переноса и кинетических параметрах дефектов реальных кристаллов гидрида лития необходимо использовать монокристаллические образцы стехиометрического состава, полученные в контролируемых условиях синтеза. Ниже приводятся результаты совместного изучения ионной проводимости, ЯМР и ядерной магнитной релаксации, а также влияние высокого давления на проводимость монокристаллических образцов гидрида и дейтерида лития, выращенных в условиях контролируемого синтеза [4.35, 4.38 – 4.45, 4.52, 4.53].

#### 4.3.1. Ионная проводимость

Типичные экспериментальные температурные зависимости ионной проводимости монокристаллов LiH показаны на рис. 4.8. Эти зависимости имеют три прямолинейных участка (I, II, III), каждый из которых характеризуется своим наклоном. Отличие зависимостей состоит в том, что они принадлежат двум типам кристаллов, в которых преобладает разный тип разупорядоченности – анионный (а. р. у.) и катионный (к. р. у.).

В области II, области безассоциативной примесной проводимости в кристаллах с анионным типом разупорядоченности электропроводность обусловлена движением анионных вакансий с энергией активации  $E_2 = E_{av} = 0,69$  эВ. К сожалению, отсутствуют экспериментальные значения энергии активации миграции анионных вакансий в гидриде лития, которые были получены другими исследователями из результатов измерения электропроводности. Но по оценкам авторов [4.36]  $E_{av}$  составляет 0,35 эВ, по данным метода стабильных изотопов энергия активации миграции анионных вакансий (ионов водорода) равна 1,1 эВ [4.34], а в экспериментах по изучению диффузии трития в кристаллах LiH – LiT получена энергия активации 0,76 эВ. Найденная из измерений ионной проводимости величина энергии активации миграции анионных вакансий, равная 0,69 эВ, близка к среднему значению величин, приводимых указанными выше авторами.

В той же области II в кристаллах с катионным типом разупорядоченности электропроводность вызвана движением катионных вакансий с энергией активации  $E_2 = E_{cv} = 0,48$  эВ. Интересно отметить,

что в кристаллах с анионной разупорядоченностью в низкотемпературной области имеется участок с наклоном 0,49 эВ, что можно объяснить движением катионных вакансий в этой температурной области. Это подтверждается данными изучения самодиффузии, из которых следует более высокая подвижность катионных вакансий при низких температурах.

В высокотемпературной области I в кристаллах с анионным разупорядочением ионная проводимость обусловлена движением собственных анионных и катионных вакансий, образующихся в результате термического разупорядочения. Наклон прямой в области I имеет энергию активации  $E_1 = 2,14$  эВ. Так как в этой температурной области водород подвижнее лития, как следует из данных по самодиффузии, то абсолютная величина ионной проводимости определяется преимущественно переносом анионных вакансий. Поэтому  $E_1 = E_{av} + E_S/2$ , где  $E_S$  – энергия активации генерации пары дефектов *Шоттки*. Откуда находим  $E_S = 2,9$  эВ.

Значения энергии активации катионных вакансий в кристаллах с анионной разупорядоченностью хорошо согласуются с данными, полученными авторами [4.25 – 4.27, 4.36]. В частности, энергия активации миграции катионных вакансий (0,49 эВ) практически совпадает со значениями  $E_{cv}$ , измеренными методом электропроводности (0,53 эВ [4.25], 0,54 эВ [4.27]) и ЯМР (0,55 эВ [4.36]), а величина энергии активации генерации пары дефектов *Шоттки* (2,9 эВ) находится в неплохом соответствии (2,3 эВ) с данными работы [4.27].

Кристаллы, на которых получены представленные выше данные, характеризуются достаточной степенью чистоты, но имеют нарушение стехиометрии в сторону недостатка водорода. Для этих кристаллов характерно отсутствие области ассоциированной примесной проводимости с участием комплексов типа примесь –  $V_c^-$ , определяющих ионную проводимость кристаллов в низкотемпературной области.

В кристаллах, в которых концентрация катионных вакансий превышает концентрацию анионных вакансий, характерные области I, II, III (рис. 4.8) имеют следующие энергии активации:  $E_3 = 0,85$  эВ (340 – 415 K),  $E_2 = 0,48$  эВ (415 – 635 эВ) и  $E_1 = 1,92$  эВ (635 – 815 K) (см. табл. 4.1).

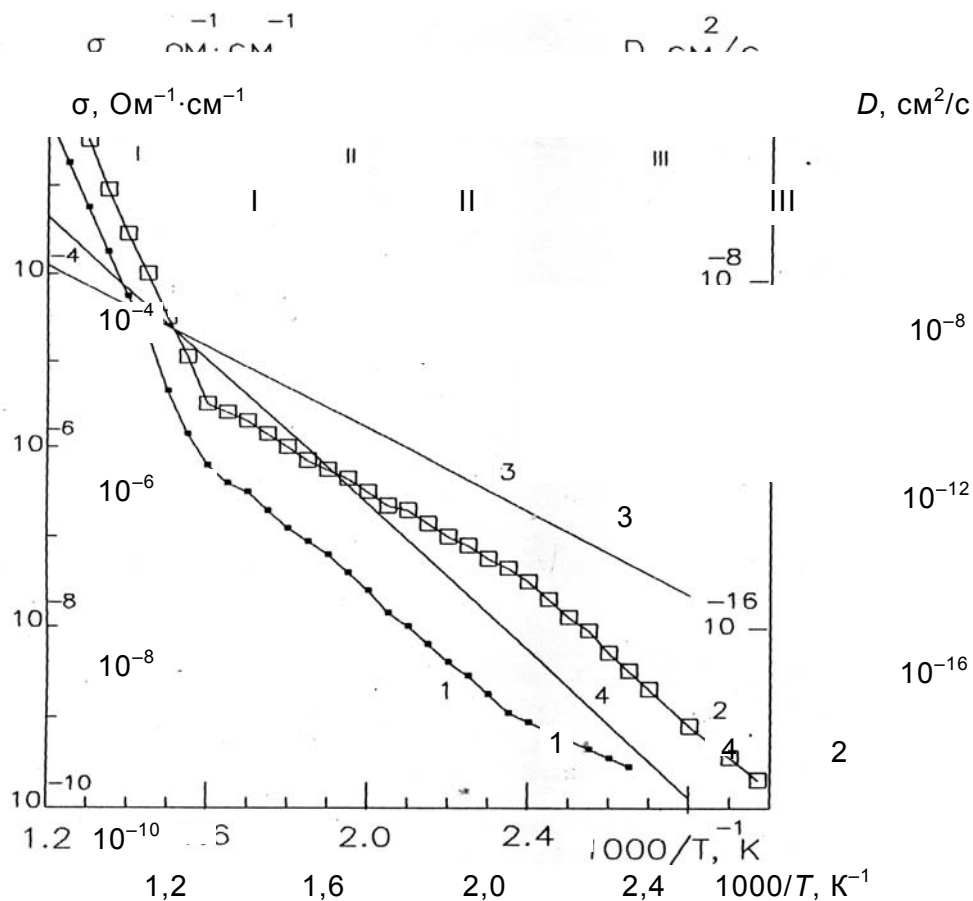


Рис. 4.8. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов гидрида лития (1, 2) и коэффициентов самодиффузии лития (3) и водорода (4): тип разупорядоченности образцов – анионный (1) и катионный (2)

В области температур 340–415 К прямолинейный участок с энергией активации  $E_3$  в кристаллах с катионной разупорядоченностью вызван наличием ассоциированных комплексов, состоящих из катионных вакансий и двухвалентных металлических примесей. Величина энергии  $E_3$  определяется энергией связи комплекса и энергией активации миграции катионной вакансии  $E_3 = E_a/2 + E_{cv}$ .

В области температур 415 – 635 К ионная проводимость определяется переносом катионных вакансий. Энергия активации  $E_2$  представляет собой энергию активации миграции катионных вакансий  $E_{cv}$ . В области температур 635 – 815 К энергия активации  $E_1$ , как и в кристаллах с анионной разупорядоченностью, должна определяться энергией образования дефектов Шоттки и энергией активации миграции анионных вакансий, учитывая данные по самодиффузии,  $E_1 = E_s/2 + E_{av}$ . Принимая  $E_{av} = 0,69$  эВ (по данным измерений в кристаллах с анионной разупоря-

доченностью), получим энергию образования дефектов по Шоттки  $E_S = 2,46$  эВ.

По данным авторов [4.25 – 4.31] энергия образования дефектов Шоттки для различных образцов LiH меняется в пределах 1,9 – 2,9 эВ. Значение  $E_S = 2,46$  эВ для образцов с катионной разупорядоченностью близко к диапазону значений энергий образования дефектов Шоттки, измеренных в других лабораториях. Если использовать энергию миграции катионных вакансий при вычислении энергии образования дефектов Шоттки, то получим  $E_S = 2,74$  эВ, сравнимое с данными этих авторов. Разные значения энергии образования дефектов Шоттки в гидриде лития объясняются, вероятно, тем, что либо сама энергия образования, либо энергия активации миграции водородных вакансий (ионов  $H^-$ ) зависит от типа разупорядочения и примесей кристаллической решетки. Результаты влияния примесей на ионную проводимость кристаллов LiH также представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Энергии активации по данным ионной проводимости

| Кристалл | Конц.,<br>прим.,<br>мол, % | Энергии активации, эВ |       |          |       |          |       |       |
|----------|----------------------------|-----------------------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|
|          |                            | $E_1$                 | $E_S$ | $E_{av}$ | $E_2$ | $E_{cv}$ | $E_3$ | $E_a$ |
| LiH      | Чистый                     | 2,02                  |       |          |       |          |       |       |
| LiH      | а. р. у.                   | 2,14                  | 2,9   | 0,69     | 0,69  | 0,49     | 0,49  |       |
| LiH      | к. р. у.                   | 1,92                  | 2,46  | 0,69     | 0,48  | 0,48     | 0,85  | 0,72  |
| LiH:Sb   | 0,25                       | 1,70                  |       |          | 0,69  |          | 0,97  |       |
| LiH:Sb   | 0,5                        | 1,85                  |       |          | 0,66  |          | 1,0   |       |
| LiH:Sb   | 0,75                       | 1,99                  |       |          | 0,66  |          | 1,25  |       |
| LiH:Ge   | 1,0                        | 1,68                  |       |          | 0,57  |          | 0,79  |       |
| LiH:Rb   | 1,0                        | 1,94                  |       |          | 0,55  |          | 0,86  |       |
| LiH:Mg   | 1,0                        | 2,21                  |       |          | 0,51  |          | 0,72  |       |

#### 4.3.2. Самодиффузия в монокристаллах LiH

Изучение самодиффузии ионов водорода и лития дает дополнительную информацию о миграции катионных и анионных вакансий в LiH. Метод ЯМР является исключительно информативным для изучения миграции ионов в катионной и анионной подрешетках гидрида лития, поскольку ядра ионов  $^1H^-$  и  $^7Li^+$  обладают ядерными



моментами, что дает возможность изучать диффузионное движение дефектов как в анионной, так и в катионной подрешетках LiH. Относительное движение вакансий и ядерных спинов (перескакивание ионов из одного узла решетки в другой), вызываемое изменением температуры, сильно сказывается на ширине и интенсивности линий стационарного ЯМР, а также изменяет времена спин-решеточной ядерной релаксации  $T_1$  и спин-спиновой релаксации  $T_2$  [4.46, 4.47].

Результаты изучения самодиффузии ионов водорода и лития методами стационарного и импульсного ЯМР приведены в работах [4.35, 4.39 – 4.41, 4.45]. На рис. 4.9 представлена зависимость ширины линии ЯМР ядер ионов  $^1\text{H}^-$  и  $^7\text{Li}^+$  от температуры. Используя теорию ширины линии стационарного ЯМР при наличии движения спинов [4.48], были вычислены времена корреляции  $\tau_{\text{H}}$  и  $\tau_{\text{Li}}$  для движения ядер ионов  $^1\text{H}^-$  и  $^7\text{Li}^+$  при различных температурах (рис. 4.10). Зависимости  $\ln \tau_{\text{H}}(\tau_{\text{Li}})$  от  $1/T$  представляют собой прямые линии, что указывает на аррениусовский характер изменения  $\tau_{\text{H}}(\tau_{\text{Li}})$  от температуры. По наклону прямых на рис. 4.10 была определена энергия активации движения для водорода  $E_{\text{H}} = (31450 \pm 450) \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$  (1,36 эВ) и  $E_{\text{Li}} = (19850 \pm 1650) \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$  (0,61 эВ) для лития. Коэффициенты самодиффузии, вычисленные по известной формуле  $D = a^2/6\tau$ , где  $a$  – постоянная решетки гидрида лития ( $a = 4,08 \text{ \AA}$ );  $\tau$  – время корреляции соответствующего иона, имеют вид:

$$D_{\text{H}} \approx 1,87 \exp(-31450/RT), \text{ см}^2/\text{с}; \quad (4.1)$$

$$D_{\text{Li}} \approx 3,6 \cdot 10^{-4} \exp(-19850/RT), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (4.2)$$

Из полученных результатов следует, что до температур 700 К подвижность ионов лития (катионных вакансий) превышает подвижность водорода (анионных вакансий), при более высоких температурах ионы водорода становятся подвижнее ионов лития.

Измерения времен спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации ядер  $^1\text{H}$  и  $^7\text{Li}$  в гидриде лития, выполненные в работе [4.37], подтверждают данные стационарного ЯМР. Коэффициенты самодиффузии по данным импульсного ЯМР определяются следующими выражениями:

– для области температур 610 – 900 К:

$$D_H \approx 3,9 \exp(-30830/RT), \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{Li} \approx 4,6 \cdot 10^{-4} \exp(-19120/RT), \text{ см}^2/\text{с};$$

– для области температур 320– 610 К:

$$D_{Li} \approx 1,7 \cdot 10^{-6} \exp(-10994/RT), \text{ см}^2/\text{с}.$$

Импульсный метод ЯМР позволил получить дополнительную информацию о самодиффузии ионов лития в низкотемпературной области 320 – 610 К, когда подрешетка ионов водорода еще неподвижна. Необходимо отметить, что на результаты релаксационных измерений существенно влияет наличие примесей в изучаемых кристаллах. Изучая зависимость  $T_1$  от величины внешнего магнитного поля и температуры, можно оценить содержание неконтролируемых парамагнитных примесей в изучаемых образцах, которое составляет величину порядка  $\sim 10^{15} \cdot \text{см}^{-3}$  [4.37, 4.50].

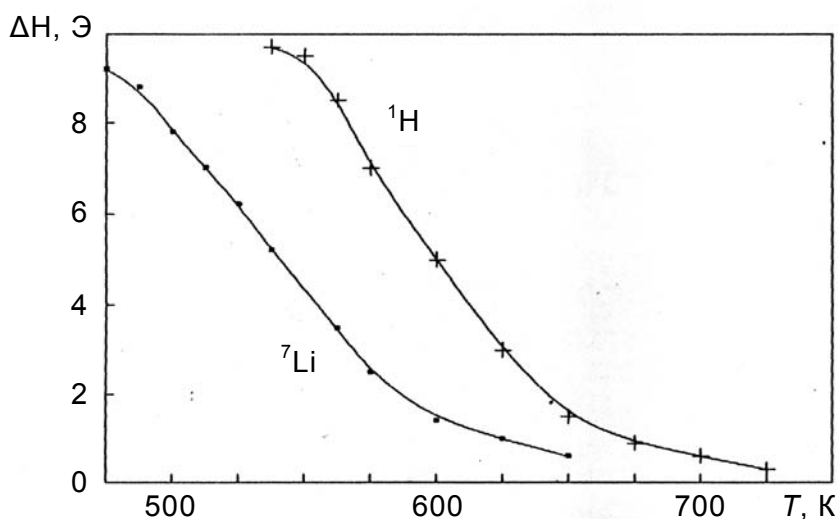


Рис. 4.9. Зависимость ширины линии ЯМР ионов  $^1\text{H}$  и  $^7\text{Li}^+$  от температуры

Непарамагнитные примеси также оказывают влияние на подвижность анионов и катионов в гидриде лития, что следует из результатов исследования импульсным методом ЯМР монокристаллов  $\text{LiH}$ , активированных  $s^2$ -элементами ( $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ) [4.50, 4.51]. Введение катионных примесей  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к увеличению концентрации катионных вакансий и изменяет интенсивность их диффузионного движения, при этом меняются времена релаксации ядер  $^7\text{Li}$ .

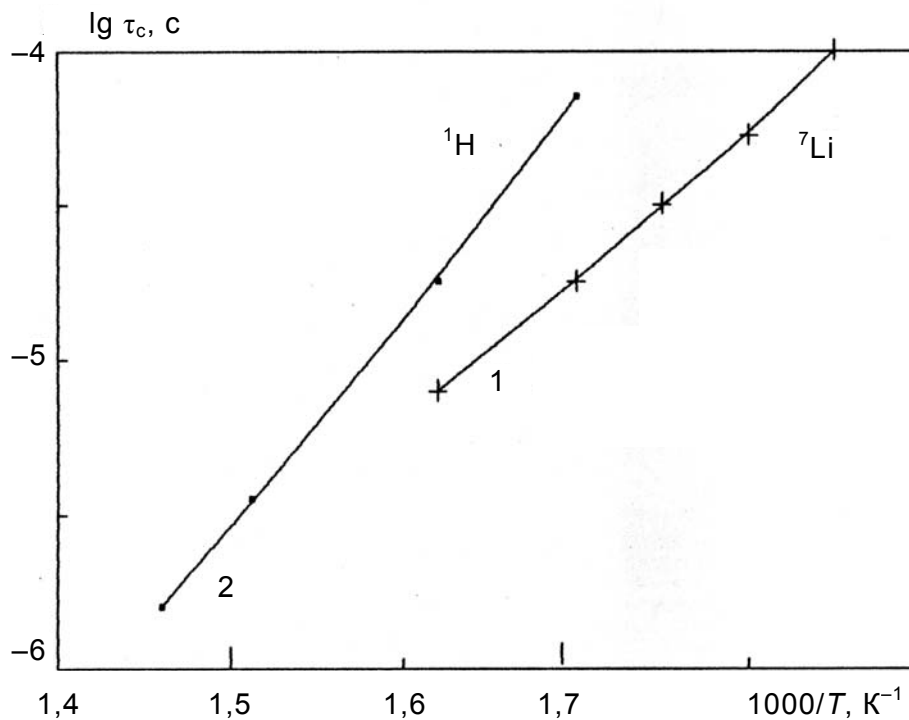


Рис. 4.10. Температурная зависимость времени корреляции ионов лития (1) и водорода (2) в монокристаллах LiH

Эксперименты показывают, что в области температур 370 – 620 К времена релаксации  $T_1$  ( $^7\text{Li}$ ) в легированных образцах гидрида лития уменьшаются по сравнению с соответствующими временами в чистом гидриде лития, что объясняется вносимыми с легирующими добавками неконтролируемыми парамагнитными примесями. Энергия активации самодиффузии ионов  $\text{Li}^+$  при этих температурах равна 19120 кал/моль, как и для чистых кристаллов LiH.

В области температур 610 – 900 К времена релаксации ядер лития и водорода в легированных кристаллах совпадают с соответствующими временами в чистых кристаллах, а энергия активации прыжкового движения ионов, равная 30830 кал/моль, связана с самодиффузией ионов  $\text{H}^-$ .

Полученные значения энергий активации близки к значениям энергий активации, измеренных в экспериментах по электропроводности кристаллов гидрида лития, активированных аналогичными примесями.

В кристаллах LiH – Sb и LiH – Bi обнаружено влияние примесных ионов  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  на динамические свойства ионов водорода. Присутствие трехвалентных примесных ионов в решетке гидрида лития

приводит к образованию двух типов ионов водорода с различными динамическими свойствами. В спектрах ЯМР этих кристаллов, полученных путем преобразования *Фурье* данных релаксационных измерений, присутствует широкая компонента, которая принадлежит менее подвижным ионам водорода, и узкая, принадлежащая более подвижным ионам водорода. Образование малоподвижных ионов водорода объясняется образованием комплексов, состоящих из примесного иона и анионов ближайшего окружения [4.37, 4.50, 4.51].

Дополнительные данные о формировании квазимолекулярных центров в LiH, содержащих трехвалентные  $s^2$ -элементы, получаются из исследования угловой зависимости времени  $T_1$  в кристаллах LiH–Sb<sup>3+</sup> [4.37]. При ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления [110] наблюдается резкое уменьшение времени релаксации  $T_1$  ядер <sup>7</sup>Li. Для объяснения этой аномалии в угловой зависимости времени релаксации ядер лития были проведены измерения  $T_1$  (<sup>7</sup>Li) в зависимости от частоты при постоянной температуре 673 К [4.37, 4.50]. Экспериментальные результаты объясняются эффектом «пересечения» зеемановских уровней ядер <sup>7</sup>Li и <sup>121</sup>Sb. Совпадение резонансных переходов для <sup>7</sup>Li и <sup>121</sup>Sb вызывает резкое уменьшение времени релаксации  $T_1$  ядер <sup>7</sup>Li. Изотоп <sup>123</sup>Sb был исключен из рассмотрения ввиду того, что его резонансная частота при используемых полях оказалась значительно ниже резонансной частоты <sup>7</sup>Li. По расчетным значениям частот ядер <sup>121</sup>Sb, описывающим экспериментальную зависимость  $T_1(H_0)$ , была получена константа квадрупольного взаимодействия  $e^2Qq = 2,88$  МГц. Данное значение константы квадрупольного взаимодействия соответствует внешнему градиенту электрического поля на ядре иона Sb<sup>3+</sup>, который отвечает атомной структуре комплекса иона Sb<sup>3+</sup>, показанного на рис. 4.11. Сопоставление константы квадрупольного взаимодействия и внешнего градиента электрического поля на ядре Sb<sup>3+</sup> позволяет определить антиэкранирующий фактор *Штернхаймера*  $(1 - \gamma_\infty) = 6,7$ , который характеризует деформацию электронной оболочки иона под действием градиента электрического поля.

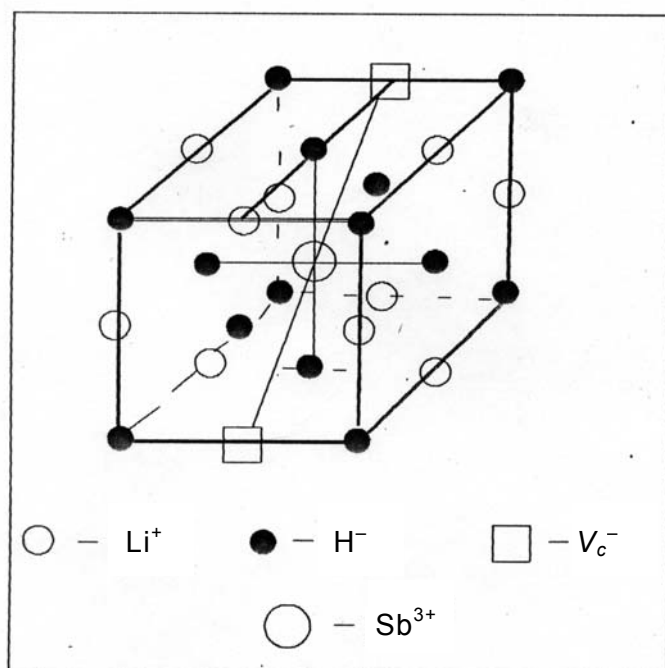


Рис. 4.11. Атомная структура квазимолекулярного центра свечения, образованного ионом  $\text{Sb}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiH}$

Информация об образовании ртутеподобными ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  комплексов с гидридными ионами кристалла  $\text{LiH}$  позволяет объяснить спектры возбуждения и люминесценции кристаллов  $\text{LiH} - \text{Bi}$  ( $\text{Sb}$ ) электронными переходами между локальными уровнями этого комплекса. Двухвалентные ртутеподобные ионы ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) преимущественно ассоциируются с собственными электронными  $F$ -агрегатными центрами. Энергия возбуждения примесных двухвалентных ионов передается  $F$ -агрегатным центрам, излучательные переходы в которых определяют люминесценцию кристаллов  $\text{LiH}$ , активированных двухвалентными ртутеподобными  $s^2$ -элементами.

#### 4.3.3. Электропроводность при высоких давлениях

Результаты исследования электропроводности гидрида лития при нормальных давлениях показывают, что противоречивость экспериментальных результатов разных авторов вызвана влиянием неконтролируемых примесей и нестехиометричностью состава кристаллов. Влияние высокого давления на электропроводность гидрида лития не изучено. Большие давления приводят к образованию дефектов в ионных кристаллах типа атомных вакансий, которые вызывают изменения

ионной проводимости этих веществ, появление и распад электронных центров окраски, изменение спектров поглощения и другие явления.

Высокие давления вызывают уменьшение объема кристалла и приводят к увеличению перекрытия волновых функций ионов кристаллов. В гидриде лития волновая функция ионов водорода в значительной степени делокализована и поэтому высокое давление может привести к полной делокализации внешних электронов ионов водорода, т. е. к металлизации гидрида лития. Теоретические расчеты предсказывают такой переход в LiH при давлениях 2300 – 5500 ГПа [4.54 – 4.56]. Позднее был предсказан переход в гидриде лития из диэлектрического состояния в полуметаллическое в результате смыкания энергетической щели  $X_1 - X_4$  при давлении порядка 250 ГПа [4.57, 4.58]. Расчеты в работах [4.54 – 4.57] проводили в предположении, что фазы низкого и высокого давления имеют одинаковые кристаллические структуры типа NaCl (тип  $B1$ ). Сравнительно низкие давления (50 ГПа) перехода диэлектрик – металл предсказаны в работе [4.59].

В работе [4.58] высказано предположение о возможности существования в LiH индуцированного давлением 60 – 100 ГПа перехода из структуры типа NaCl ( $B1$ ) в структуру CsCl ( $B2$ ) (характерную для многих бинарных ионных кристаллов). Расчет зонной структуры LiH с гипотетической структурой типа  $B2$  показывает существование почти перекрытой не прямой щели  $X - R$ . Это означает, что индуцированный давлением структурный переход  $B1 - B2$  в LiH, если он действительно существует, должен сопровождаться появлением электронной проводимости.

Экспериментальные исследования электропроводности LiH и LiD при статических давлениях 20 – 50 ГПа подтверждают предсказанные теоретически в работе [4.58] изменения кристаллической структуры данных кристаллов. Изучение электропроводности LiH и LiD при высоких давлениях проводилось в камере с алмазными наковальнями, причем наковальни типа «закругленный конус – плоскость» были сделаны из синтетических алмазов типа карбонадо [4.60]. Эти алмазы являются хорошими проводниками, что позволяло измерять температурную зависимость сопротивления и барические зависимости термо-ЭДС образца, помещенного между наковальнями, используя наковальни в качестве электрических контактов к образцу. Сопротивление камеры без образца составляло несколько Ом и незначительно увеличивалось

при повышении температуры от 4,2 до 300 К. Таким образом, если изучаются кинетические свойства образцов, сопротивление которых больше, чем сопротивление измерительной ячейки без образца, то накопленные не будут влиять на получаемые зависимости при наличии давления. Изучаемые образцы гидрида и дейтерида лития имели толщину 100 мкм и были сколоты в направлении [100].

Изучение электропроводности и термоЭДС кристаллов LiH и LiD при давлениях 20 – 50 ГПа [4.44] показало резкое изменение проводящих свойств – ионная проводимость меняется на электронную, характерную для полупроводников и металлов. Результаты барических зависимостей сопротивления LiH и LiD показаны на рис. 4.12. Видно, что при давлениях более 30 ГПа для LiH и 27 ГПа для LiD сопротивление образцов резко уменьшается от значения 100 МОм, соответствующего непроводящим состояниям образцов (и определяемым шунтирующим действием измерительных приборов), до 1 – 100 кОм.

При уменьшении давления происходит обратный переход из проводящего состояния в диэлектрическое, причем давление прямого перехода и обратного не совпадают. Обратный переход LiH и LiD в диэлектрическое состояние происходит при давлениях ниже 20 ГПа. Отметим, что после уменьшения давления до нуля и последующего нагружения камеры высокого давления барические зависимости сопротивления изучаемых образцов воспроизводятся, что свидетельствует об отсутствии индуцируемого давлением их разложения. Подобный барический гистерезис сопротивления наблюдался ранее при исследовании NaCl [4.64] и других галогенидов щелочных металлов и связан, по нашему мнению, с образованием метастабильных состояний, характерных для фазовых превращений первого рода. Это заключение подтверждает и наблюдаемый нами эффект «размораживания» метастабильной фазы, аналогичный описанному в [4.65].

На рис. 4.13 и 4.14 приведены температурные зависимости сопротивления изученных соединений. Сразу после перехода в высокопроводящее состояние эти зависимости описываются обычным активационным соотношением

$$R = R_0 \exp(E_a / RT), \quad (4.3)$$

характерным для невырожденных полупроводников, причем энергия активации  $E_a$  остается постоянной во всем интервале температур, в котором проводили измерения (8 – 300 К). Энергия активации при различных давлениях была получена методом наименьших квадратов, примененном к уравнению (4.3). Как показано на рис. 4.15, энергия активации изменяется нелинейно с увеличением давления.

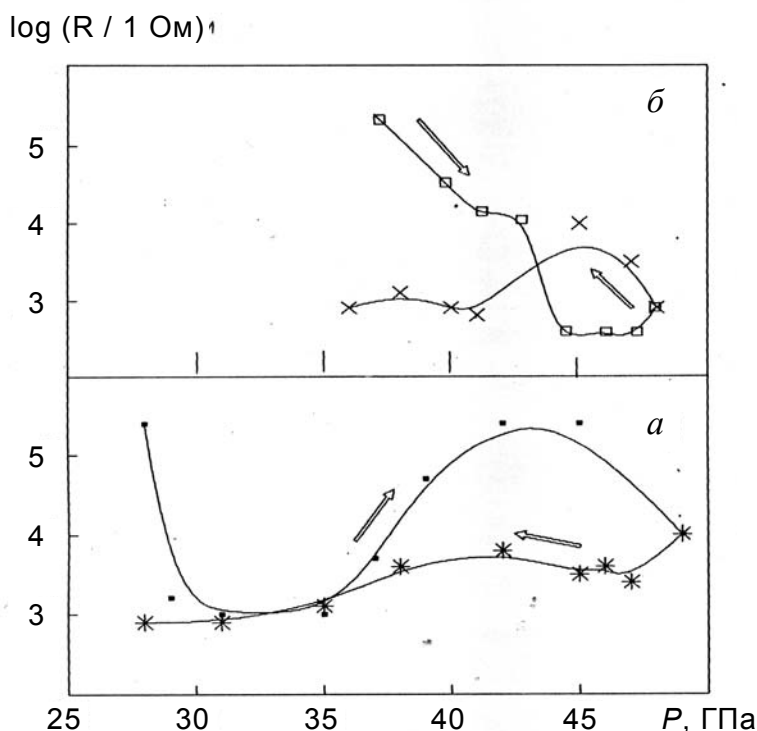


Рис. 4.12. Барическая зависимость сопротивления LiD (а) и LiH (б)

При давлениях более 44 ГПа для LiH и 41 ГПа для LiD характер температурных зависимостей сопротивления изменяется (рис. 4.13, а и 4.14, б), и они становятся типичными для вырожденных полупроводников, полуметаллов, металлов.

На рис. 4.16 приведены барические зависимости дифференциальной термоЭДС LiH и LiD. Известно, что в случае вырожденных полупроводников термоЭДС зависит от электрохимического потенциала  $E_f$  и температуры [4.66]

$$S = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_f} \left(b + \frac{3}{2}\right), \quad (4.4)$$



где  $k$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона;  $b$  – параметр, определяющий характер рассеяния. Если рассеяние электрона происходит на акустических фононах, то  $b = -0,5$  [4.44]. Используя выражение (4.4), можно определить значение электрохимического потенциала (энергии Ферми) фазы с положительным температурным коэффициентом сопротивления, а из него – концентрацию электронов проводимости

$$n = \frac{(2E_f m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}, \quad (4.5)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;  $m$  – эффективная масса электрона (при вычислении принималась равной массе свободного электрона).

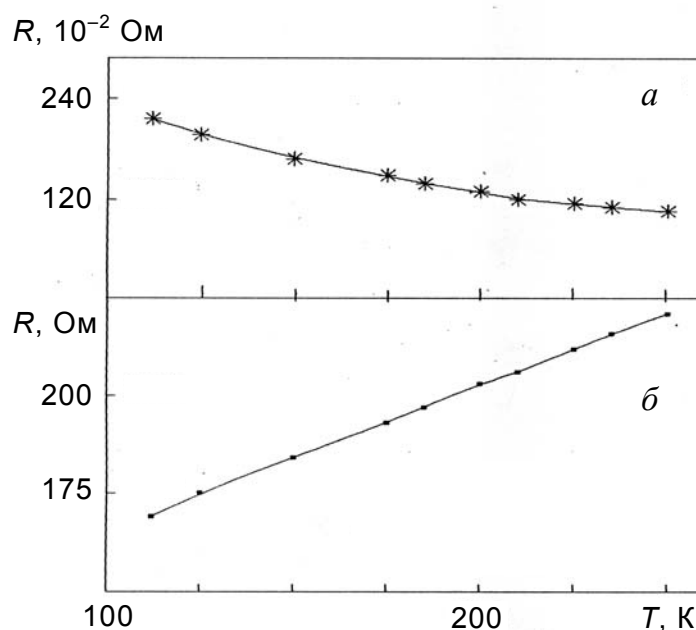


Рис. 4.13. Температурные зависимости сопротивления для LiH при давлении 43 ГПа (а) и 47 ГПа (б)

Оценочный расчет по формулам (4.4) и (4.5) дает для LiH при давлении 43 ГПа  $E_f = 4,4$  эВ,  $n = 4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ; для LiD при давлении 41 ГПа –  $E_f = 2,3$  эВ,  $n = 1,6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ .

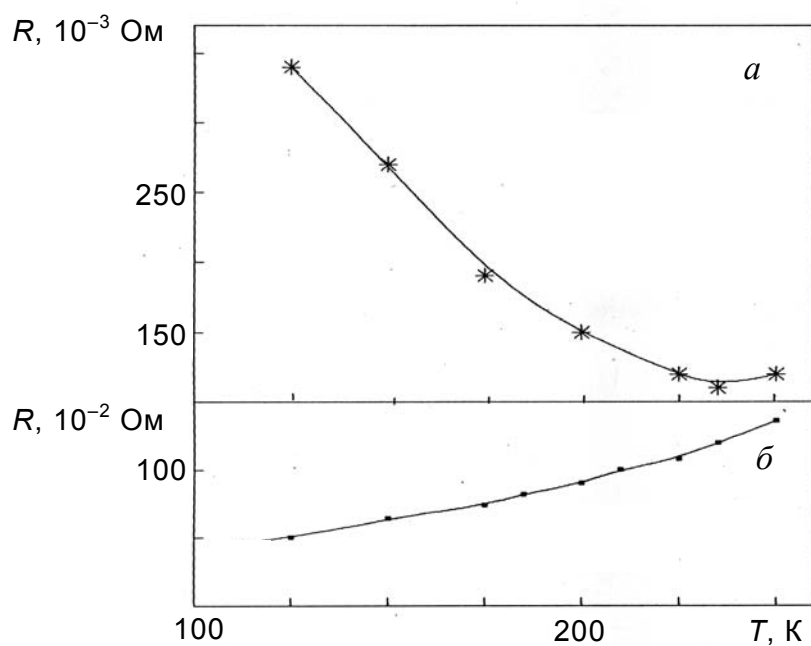


Рис. 4.14. Температурные зависимости сопротивления для LiD при давлениях 39 ГПа (а) и 45 ГПа (б)

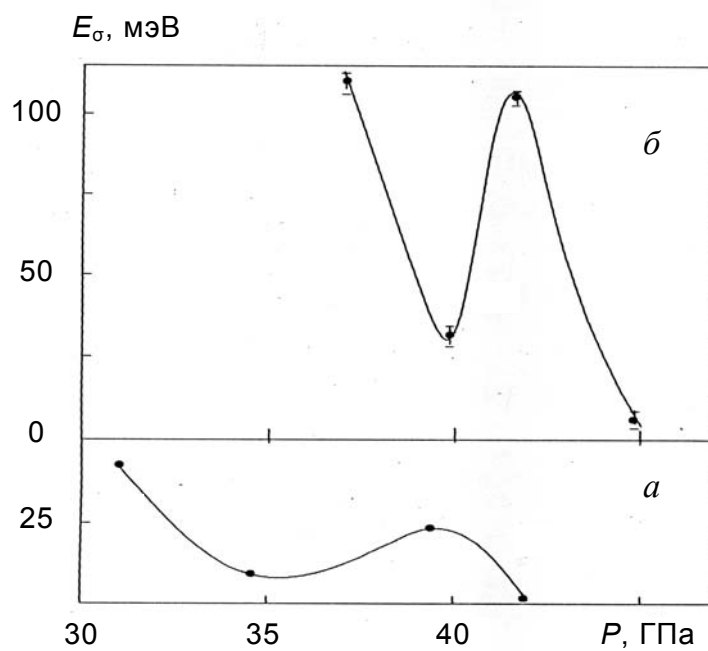


Рис. 4.15. Барическая зависимость энергии активации проводимости для LiH (а) и LiD (б)

Электрические свойства гидрида и дейтерида лития в фазе  $B2$  можно объяснить при помощи зонной схемы, предложенной в работе

[4.58] (см. рис. 4.17). Активационная зависимость электропроводности при давлениях 30 – 44 ГПа для LiH и 27 – 41 ГПа для LiD определяется тепловым возбуждением электронов из вершины валентной зоны в точке  $R$  в минимум зоны проводимости в точке  $X$  зоны Бриллюэна. Энергия активации проводимости соответствует не прямой щели между этими точками (ширина щели связана с энергией активации проводимости известным соотношением  $E_g = 2E_a$ ). Уменьшение энергии активации проводимости с ростом давления в интервалах 35 – 39 ГПа для LiH и 27 – 35 ГПа для LiD связано с уменьшением энергетической щели  $X - R$  с ростом давления.

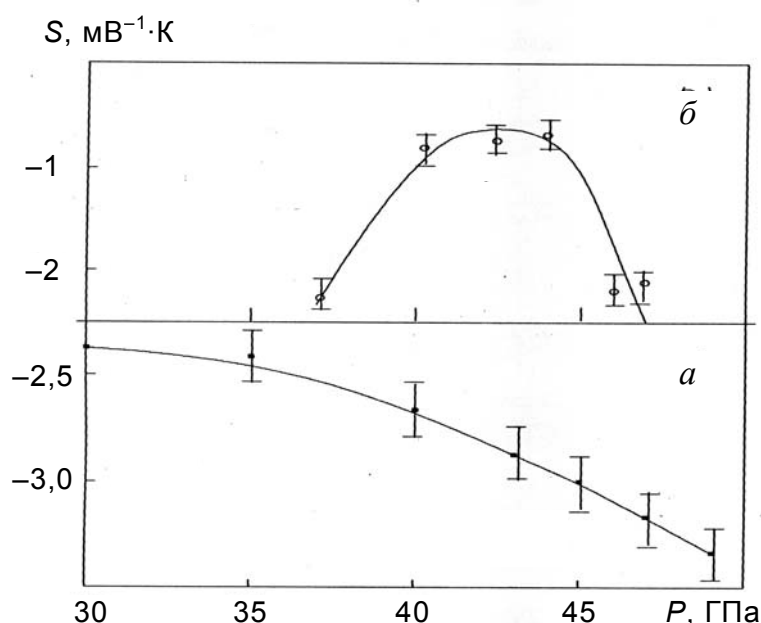


Рис. 4.16. Барические зависимости термоЭДС для LiH (а) и LiD (б)

Наличие максимума на барических зависимостях энергии активации проводимости и сопротивления можно связать с двумя вероятными механизмами. Во-первых, этот максимум может быть следствием непараболичности энергетических зон, по мере заполнения которых носителями эффективная масса последних должна возрастать [4.67]. Во-вторых, при малых значениях  $E_g$ , когда  $E_g - R_{exc} < 0$  (где  $R_{exc}$  – энергия связи экситонов), возможно образование экситонов [4.68].

При давлениях более 44 ГПа для LiH и 41 ГПа для LiD не прямая щель  $X - R$  становится равной нулю и проводимость начинает опреде-

ляться как электронами в точке  $X$ , так и дырками в точке  $P$  зоны Бриллюэна, т. е. возникает двухзонный полуметалл.

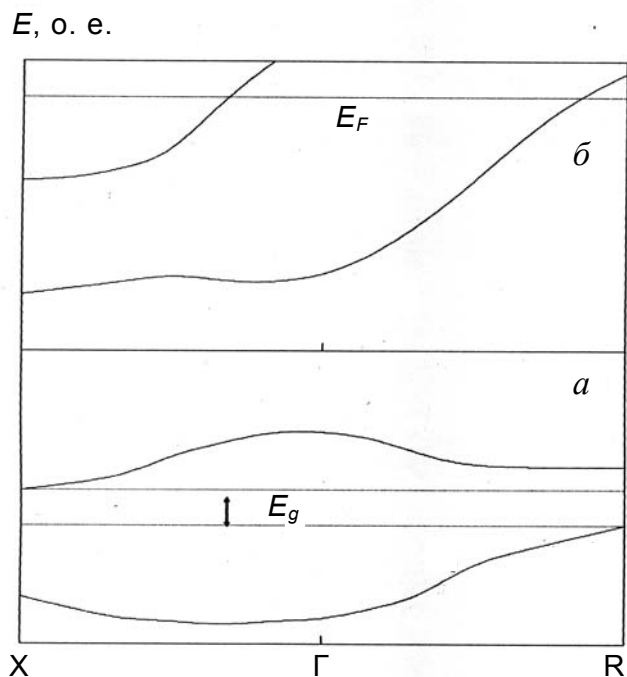


Рис. 4.17. Зонная схема гидрида лития с кристаллической структурой CsCl в полупроводниковом (а) и металлическом (б) состояниях [4.58]

При этом знак термоЭДС определяется суммарным вкладом двух групп носителей зарядов.

## Глава 5

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ГИДРИДА И ДЕЙТЕРИДА ЛИТИЯ

### 5.1. Колебательная структура в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции легированных кристаллов LiD и LiH при низких температурах

Поглощению и люминесценции примесных центров в дейтериде и гидриде лития в настоящее время посвящено немало работ (см. например, [5.1, 5.2]). Однако до конца 80-х годов не существовало единой точки зрения о природе и структуре примесных центров в этих кристаллах. Практически отсутствовали данные о кинетике затухания люминесценции, динамике спектров люминесценции и возбуждения LiD и LiH в области температур 5 – 300 К. Настоящая глава посвящена изучению низкотемпературной люминесценции кристаллов LiD и LiH, легированных такими примесями, как Sn, Sb, Pb, Ge, Bi. Хорошо известно, что при легировании ЩГК этими элементами они встраиваются в решетку в виде ионов, имеющих внешнюю электронную оболочку, такую же, как и атом ртути:  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Такие ртутеподобные ионы образуют центры люминесценции, которые во многих кристаллах, и особенно в ЩГК, в настоящее время изучены детально как теоретически, так и экспериментально.

В общем случае форму спектра поглощения и люминесценции можно определить с помощью фактора *Хуанга–Риса* –  $S$ , который равен отношению энергии линейного взаимодействия электронов центра с фононами ( $p$ ) и средней энергии фононов  $\hbar\omega_0$  [5.3]. Фактор *Хуанга–Риса* определяет также искажение решетки при электронном переходе. Для центров ртутеподобных ионов  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в ЩГК в результате сильного электрон-фононного взаимодействия возникает значительное различие равновесных положений ионов в основном и возбужденном состояниях, наличие больших стоксовых потерь энергии и отсутствие в спектрах поглощения и излучения колеба-

тельной структуры [5.1]. Центры, сильно взаимодействующие с колебаниями решетки (случай, когда  $S \gg 1$ ), имеют широкие гауссовы полосы поглощения и люминесценции, максимумы которых разнесены на расстояние  $2\rho$ . Для ЩГК с вышеперечисленными ионами легирующей примеси фактор *Хуанга–Риса* имеет значение, приблизительно равное 50 [5.1].

Не имеют колебательной структуры и значительно смещены друг относительно друга спектры поглощения и люминесценции простейших электронных центров окраски –  $F$ -центров. Однако для агрегатов  $F$ -центров молекулярного типа в ЩГК стоксовы потери резко уменьшаются, а спектры поглощения и излучения приобретают развитую колебательную структуру. В этом случае  $S \sim 1$ .

В спектрах присутствуют бесфононные линии и колебательные крылья, соответствующие процессам рождения или уничтожения одного, двух или более фононов. При взаимодействии с кристаллическими колебаниями, имеющими квазисплошной спектр, форма колебательных крыльев может быть весьма сложной. Наибольший интерес в этой связи представляет структура однофононного крыла, которая позволяет получать информацию о типе взаимодействующих с центром люминесценции фононов, а также дает возможность проверить адекватное сопоставление с результатами теоретических исследований фононного спектра кристалла.

Проводя аналогию между ЩГК и гидридом лития, можно было бы ожидать появление бесфононных линий и колебательной структуры в спектрах агрегатных центров окраски LiH. Действительно, изучая сильно облученные кристаллы LiH и LiD, а также кристаллы с добавками Mg, *Претцель* и др. [5.4] наблюдали развитую колебательную структуру в спектрах поглощения. Причем в кристаллах LiH:Mg и LiD:Mg появлялись две группы полос, расположенных одна от другой на одинаковом энергетическом расстоянии, и при нагреве кристалла одна группа полос могла преобразовываться в другую. В кристаллах LiH:Mg энергетическое расстояние между полосами первой группы  $f_1 - f_5$  составило 0,016 эВ ( $163 \text{ м}^{-1}$ ). Энергия интенсивной линии  $f_1$  равна 2,004 эВ ( $16164 \text{ см}^{-1}$ ). После термического обесцвечивания возникала новая группа полос  $f_1', f_3', f_5'$ . Энергия линии  $f_1'$  составляла 2,091 эВ ( $16866 \text{ см}^{-1}$ ), что практически совпадает с бесфононной линией  $16859 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся *Андерсоном* и *Люти* [5.5] для окрашенных кристаллов LiH.

Для кристаллов LiD:Mg также наблюдались две группы полос, термически переключаемых одна в другую.

В настоящее время имеются сведения, что примесные ионы в кристаллах гидрида лития могут проявлять свою индивидуальность. В работе [5.6] при легировании кристаллов LiH ионами  $Sb^{3+}$  максимум характерной полосы излучения при комнатной температуре расположен при 470 нм. При легировании ионами  $Bi^{3+}$  характерная полоса излучения имеет максимум при 540 нм [5.6 – 5.8]. При введении в кристалл ионов  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  широкая полоса характерной люминесценции наблюдается в области 630 – 650 нм [5.6, 5.7].

При температуре жидкого гелия или азота спектры люминесценции легированного дейтерида (гидрида) лития изменяются. Вместе с температурным сдвигом максимумов характерных полос излучения в область больших энергий во всех спектрах наблюдается колебательная структура [5.9 – 5.12]. Этот эффект проявляется особенно ярко для кристаллов, легированных двухвалентными примесными ионами.

Из работ Ребане [5.9, 5.10] следует, что в спектрах люминесценции кристаллов гидрида лития, легированных Ge, Sn, Pb, находятся узкие линии, положение которых мало зависит от типа активатора. В то же время относительная интенсивность линий в спектре, температурное перераспределение интенсивностей, а также интенсивности колебательных крыльев отдельных линий для различных активаторов различны. Однако авторы работы [5.11] при низкотемпературных исследованиях, более совершенных как в отношении стехиометрического состава, так и в отношении количества структурных дефектов кристаллов, показали, что если спектры кристаллов LiH:Ge и LiH:Sb действительно во многих отношениях схожи друг с другом, то спектры люминесценции кристаллов, легированных Pb, отличаются не только положением и количеством бесфононных линий, но и областью температур, где электронные переходы претерпевают существенные изменения.

Следует отметить, что колебательная структура в спектрах люминесценции кристаллов LiH и LiD нестехиометрического состава и кристаллов, легированных некоторыми примесями, при температуре жидкого азота [5.12, 5.13] и жидкого гелия [5.9, 5.10] впервые описана в совместных работах авторов уральской и прибалтийской научных школ. В этих работах отмечена существенная температурная зависи-

мость спектров люминесценции, а также зависимость их от степени совершенства кристаллов.

Для выяснения общих закономерностей и природы примесных центров люминесценции в гидриде лития были выращены кристаллы LiH и LiD, легированные ионами германия, олова, свинца. Легирующая примесь вводилась в расплав в виде металлической стружки из расчета 0,1 мас. % и находилась в расплаве дейтерида (гидрида) лития несколько часов. Реальная концентрация ионов свинца в выращенных кристаллах, определенная масс-спектрометрическим и рентгенофлуоресцентным методами, оказалась значительно меньше и составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  мас. %.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись на установках, собранных на базе спектрофотометра ДФС-23 или *Perkin-Elmer* с применением гелиевых криостатов отечественного производства или фирмы *Oxford-Instruments*. Спектральное разрешение установок было не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ . В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа высокого давления, перестраиваемый эксимерный лазер на красителях *Labda Physics*, азотный лазер на красителях типа *Molelectron* или ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм. Стехиометрический состав кристаллов изменялся отжигом в атмосфере дейтерия (водорода) при температуре 820 К.

## 5.2. Люминесцентная спектроскопия кристаллов LiD:Sn и LiH:Sn

Спектры излучения кристаллов LiD и LiH, легированных ионами олова, имеют более простую структуру в сравнении со спектрами образцов, легированных другими двухвалентными примесями. Спектры излучения LiH:Sn при различных температурах приведены на рис. 5.1. Спектры излучения сильно зависят от температуры. При температуре жидкого гелия спектр содержит бесфононную линию  $16597 \text{ см}^{-1}$  и ряд ее колебательных повторений. При более высокой температуре появляется другая бесфононная линия  $16989 \text{ см}^{-1}$ , которая отстоит от первой на  $390 \text{ см}^{-1}$ . Если рассмотреть логарифм отношения интенсивностей двух бесфононных линий в зависимости от  $1/T$ , то можно определить энергию активации для высокоэнергетичной бесфононной линии. Она равна  $60 \text{ см}^{-1}$ . Это значение энергии активации во много раз мень-



ше, чем спектроскопическое расстояние между этими двумя бесфононными линиями [5.89].

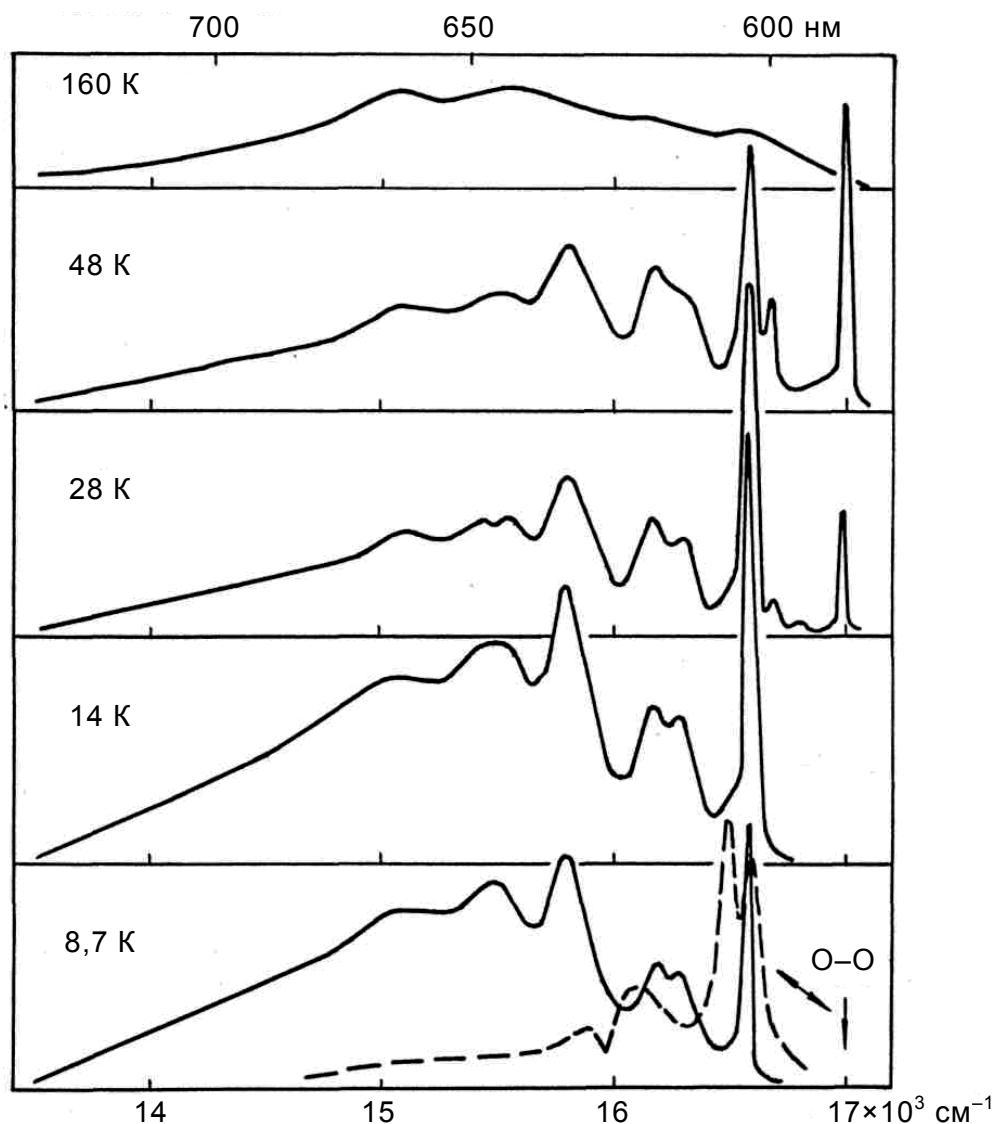


Рис. 5.1. Спектры люминесценции отожженных кристаллов LiH:Sn при различных температурах [5.89]. Пунктиром обозначен спектр излучения кристалла  ${}^7\text{LiH}$  нестехиометрического состава [5.5]

Измерение времени затухания люминесценции  $\tau$  показало, что кривые затухания не являются чисто экспоненциальными и имеют затянутые «хвосты». Вид кривой затухания приведен на рис. 5.2, температурная зависимость изображена на рис. 5.3 (кривая 1). Следует отметить, что  $\tau$  имеет резкую температурную зависимость в области температур, где интенсивность излучения остается практически неизменной. Энергия активации, определенная из температурной зависимости  $\tau$ , составляет

$55 \text{ см}^{-1}$ , что находится в хорошем согласии с энергией активации, определенной выше из отношения интенсивностей бесфоновых линий.

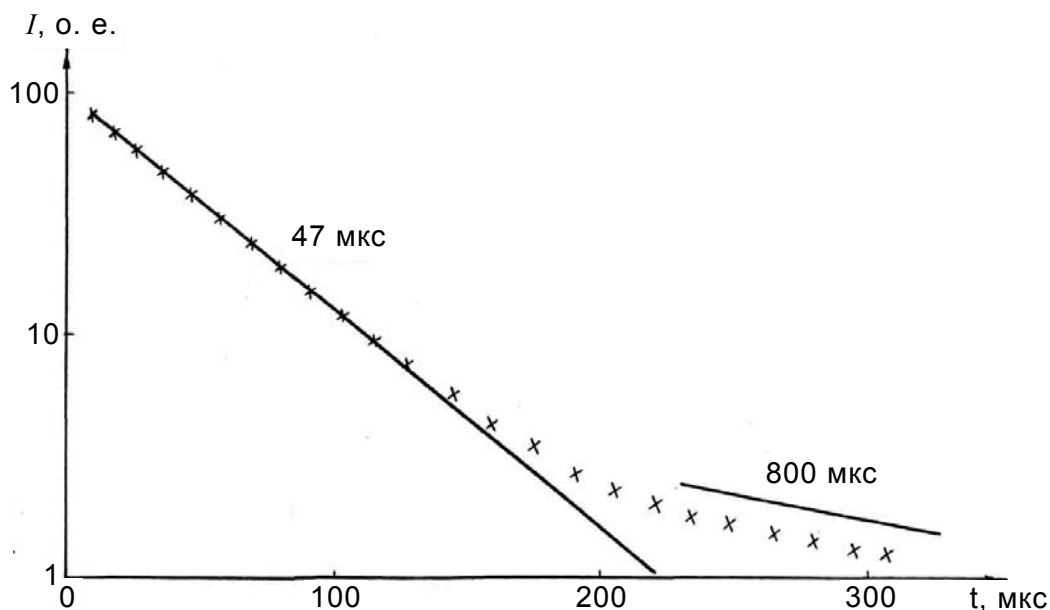


Рис. 5.2. Кинетика затухания люминесценции ( $\lambda_{\text{изл}} = 640 \text{ нм}$ ) отожженного кристалла LiH:Sn при 4,2 К

Если спектры излучения кристаллов LiH:Sn имеют существенную температурную зависимость, то вид спектра возбуждения люминесценции от температуры практически не зависит (рис. 5,4, кривая 1).

При УФ-возбуждении в спектре люминесценции появляются широкие полосы с определенным числом эквидистантных колебательных линий на расстоянии  $340 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 5.5). Эти спектры не обнаруживают резкой температурной зависимости выхода свечения.

Из сравнительного анализа спектров люминесценции кристаллов LiH:Sn (рис. 5.1) и LiH:Ge (см. рис. 5.6) видно, что положение бесфоновых линий в кристалле гидрида лития, легированного германием ( $16642 \text{ см}^{-1}$  и  $17050 \text{ см}^{-1}$ ), почти то же самое, что и в кристалле LiH:Sn. Разница в положении линий составляет  $45 \text{ см}^{-1}$  и  $61 \text{ см}^{-1}$  для высокочастотных и низкочастотных линий соответственно. В спектрах имеются различия в интенсивностях полос фоновых крыльев. Но наиболее интересной особенностью спектров является тот факт, что температурное поведение бесфоновых линий различно.

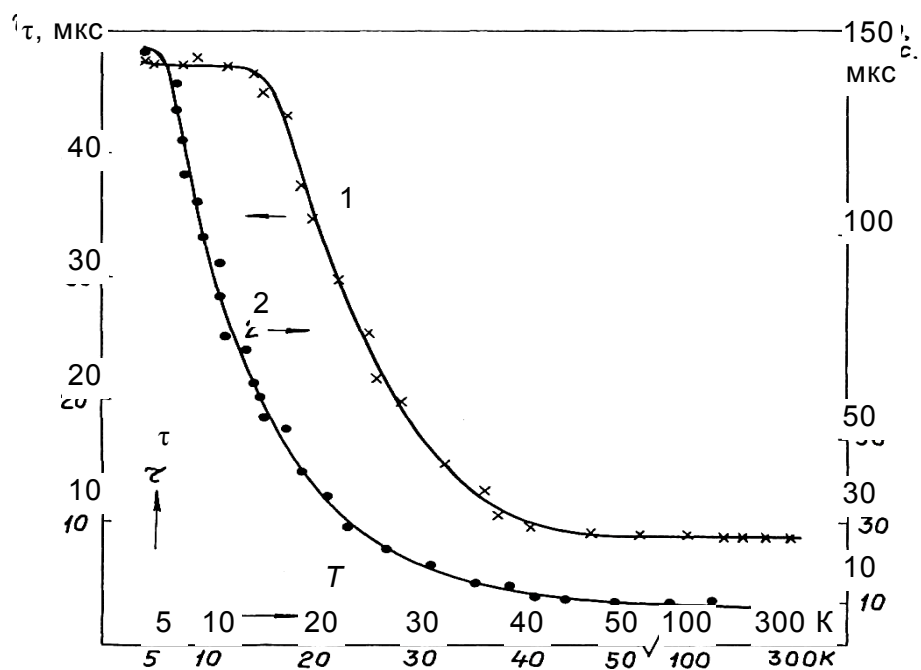


Рис. 5.3. Время затухания люминесценции отожженных кристаллов LiH:Sn (кривая 1) и LiH:Ge (кривая 2) в зависимости от температуры, ( $\lambda_{\text{изл}} = 640 \text{ нм}$ ) [5.11]

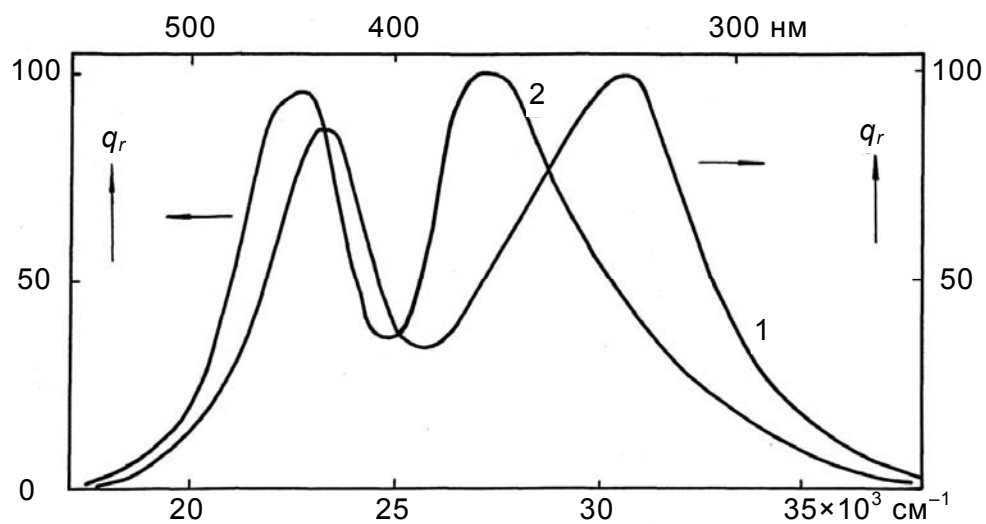


Рис. 5.4. Спектры возбуждения люминесценции отожженных кристаллов LiH:Sn (кривая 1) и LiH:Ge (кривая 2) при 4,2 K ( $\lambda_{\text{изл}} = 640 \text{ нм}$ ) [5.11]

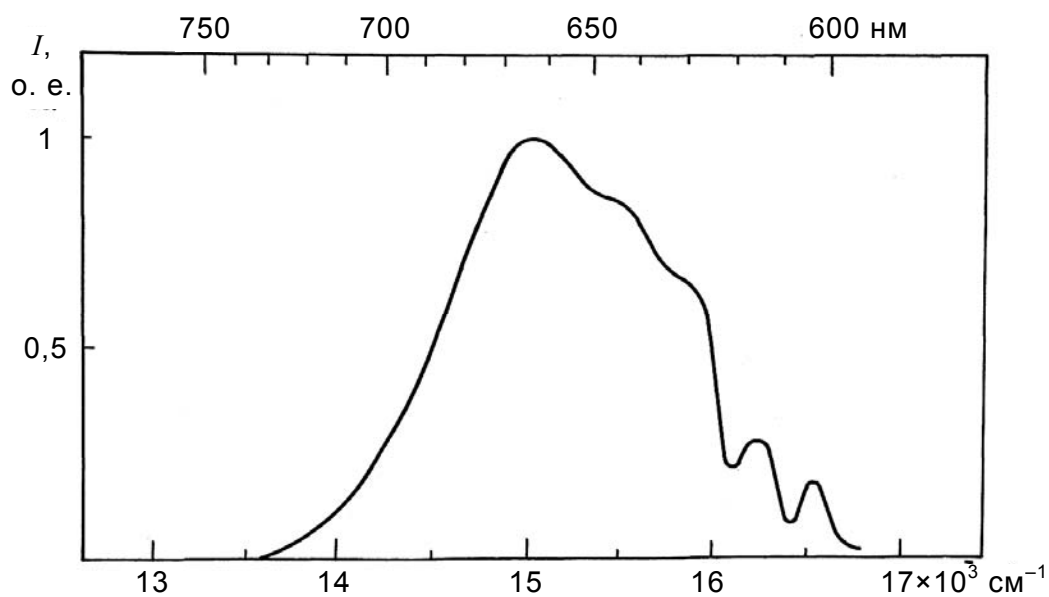


Рис.5.5. Спектры люминесценции отожженного кристалла LiH:Sn при УФ-возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм) при 9 К

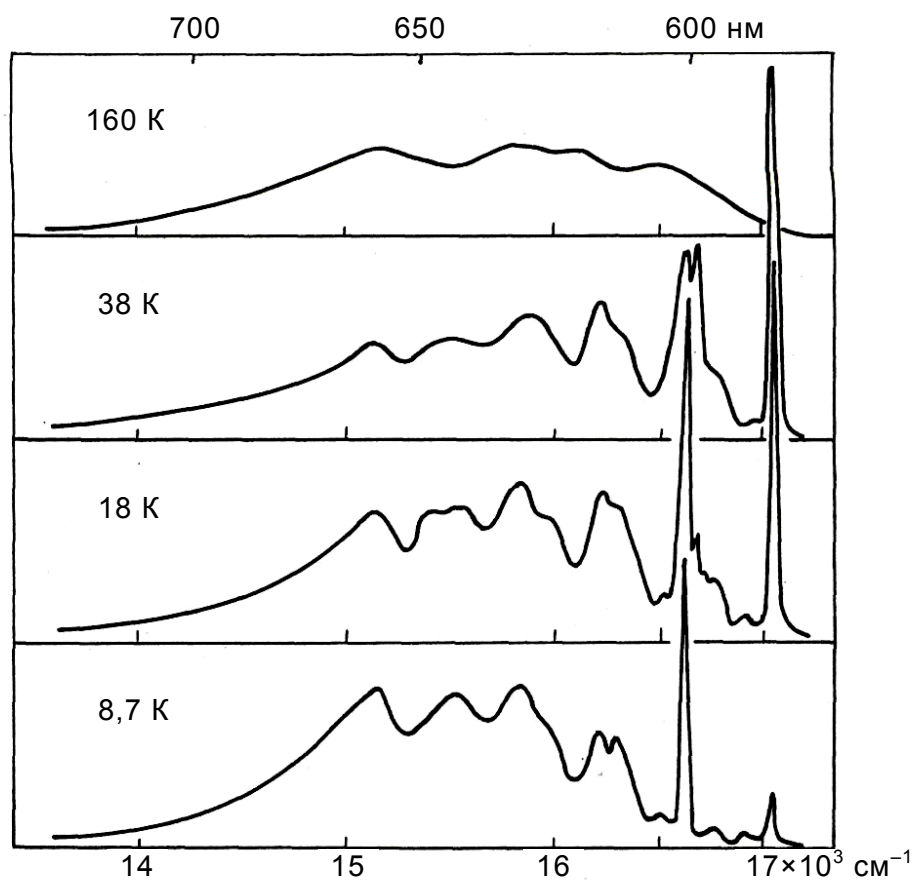


Рис. 5.6. Спектры люминесценции отожженного кристалла LiH:Ge при различных температурах ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) [5.11]

Различие в спектрах можно объяснить, если предположить, что кристаллы гидрида лития имеют тенденцию образовывать сложные агрегатные центры. При введении в кристалл  $\text{LiD}(\text{LiH})$  легирующей примеси образуются агрегатные центры, в состав которых входят ионы активатора. Примесь некоторым образом изменяет энергетические уровни агрегатных центров матрицы. Поскольку электронная структура ионов  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$  во многом похожа, то искажение энергетических уровней в агрегатных центрах должно быть приблизительно одинаковым.

Различие в температурном поведении спектров, связанное с появлением бесфононных линий, можно объяснить некоторым различием в энергиях связи агрегатных центров, содержащих ионы  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$ . Следует также отметить, что если энергетическое положение некоторых бесфононных линий кристаллов  $\text{LiH}$  и  $\text{LiH:Pb}$  близко, то положение линий в чистом и легированных оловом и германием образцах отличается существенно.

Спектры люминесценции кристаллов  $\text{LiD:Sn}$ , не отождествленных в атмосфере дейтерия, имеют отличие от спектров  $\text{LiH:Sn}$  [5.19]. В них проявляется не только изотопический сдвиг линий, связанный с заменой легких ионов водорода на ионы дейтерия. В спектрах люминесценции при низких температурах появляются не две, а три бесфононные линии с частотами 17193, 17240 и 16802  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 5.7). Фононные крылья имеют более развитую структуру и отличное от  $\text{LiH:Sn}$  распределение интенсивности, что свидетельствует об участии в процессах электрон-фононного взаимодействия различного типа акустических фононов. По-видимому, имеют место как однофононные, так и многофононные излучательные переходы.

Если принять во внимание, что в номинально чистом, но структурно несовершенном кристалле  $\text{LiD}$  наблюдается бесфононная линия 17209  $\text{см}^{-1}$ , весьма близкая к линии 17193  $\text{см}^{-1}$  кристалла  $\text{LiD:Sn}$ , то можно предположить, что появление линии 17209  $\text{см}^{-1}$  обусловлено агрегатными центрами окраски кристалла, в состав которых не входят ионы примесей. За линию 17240  $\text{см}^{-1}$ , по всей видимости, отвечают также агрегатные центры, как и в случае кристалла  $\text{LiD}$ , но электронные уровни этих агрегатных образований искажены наличием в их составе или ближайшем окружении ионов  $\text{Sn}$ .

В кристаллах LiH:Sn энергетическое расстояние между бесфононными линиями  $412\text{ см}^{-1}$ , а в LiD:Sn бесфононные линии  $17193\text{ см}^{-1}$  и  $17240\text{ см}^{-1}$  отстоят от линии  $16802\text{ см}^{-1}$  на  $391$  и  $438\text{ см}^{-1}$  соответственно. Если возбуждать кристалл LiD:Sn квантами света из УФ-области спектра ( $\lambda_{\text{возб}} = 310\text{ нм}$ ), то, как и в случае LiH:Sn (см. рис. 5.5), появляется широкая полоса излучения, на фоне которой видны равностоящие друг от друга полосы с шагом  $\sim 390\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии, по крайней мере, двух отличных по структуре центров.

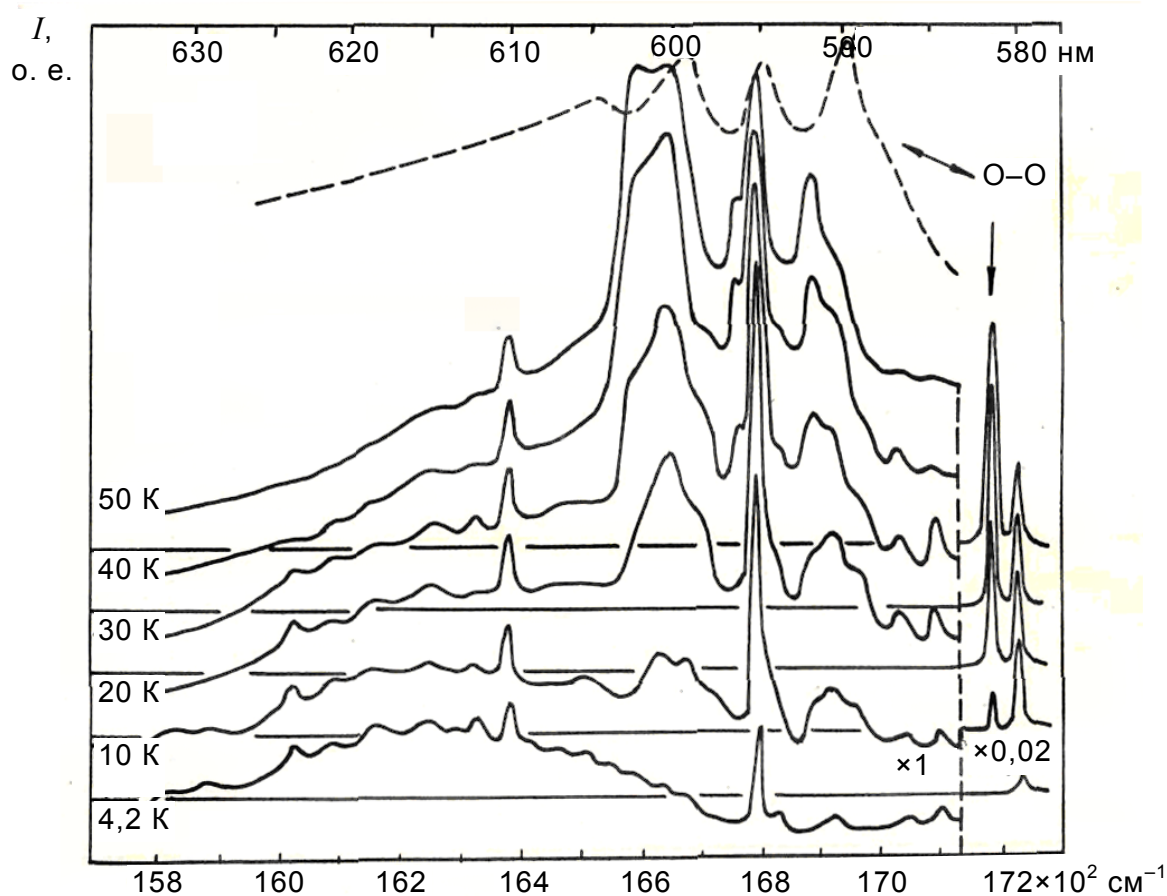


Рис. 5.7. Спектры люминесценции неотожженных кристаллов LiD:Sn при различных температурах ( $\lambda_{\text{возб}} = 450\text{ нм}$ ). Пунктиром обозначен спектр излучения кристалла  $^7\text{LiD}$  нестехиометрического состава [5.5]

### 5.3. Люминесцентная спектроскопия кристаллов LiH:Pb и LiD:Pb

Спектры излучения отожженных кристаллов LiH:Pb при различных температурах приведены на рис. 5.8 [5.89]. Наиболее существенное изменение спектры претерпевают в температурном диапазоне от  $4,2$

до 120 К, при более высоких температурах форма спектра практически меняется мало.

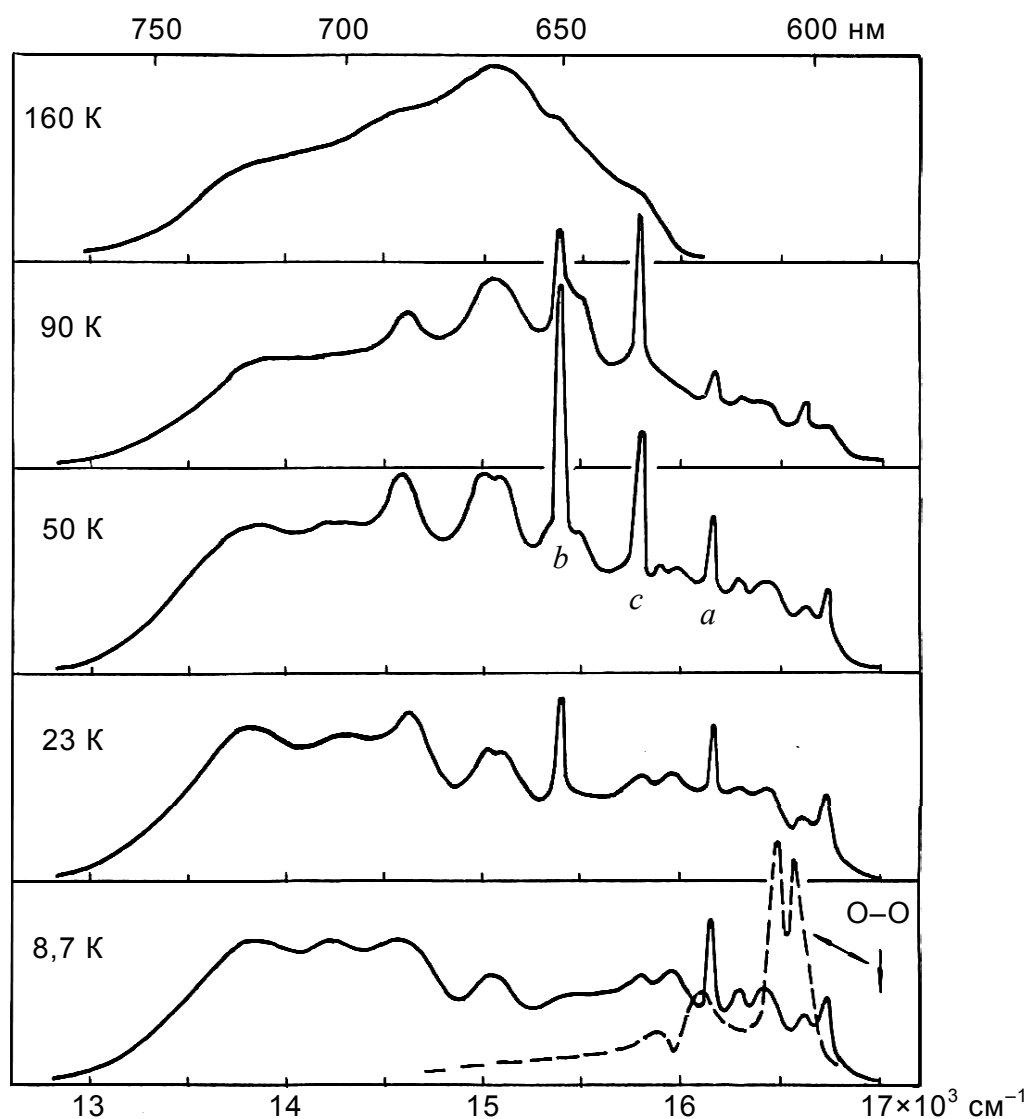


Рис.5.8. Спектры люминесценции отоженных кристаллов LiH:Pb при различных температурах ( $\lambda_{\text{возб}} = 550$  нм) [5.89]. Пунктиром обозначен спектр излучения кристалла LiH нестехиометрического состава [5.5]

При температуре 4,2 К в спектре люминесценции имеется ярко выраженная узкая линия (*a*), которую можно интерпретировать как электронный переход центра люминесценции без участия локальных и кристаллических фононов. Полуширина бесфононной линии (*a*), измеренная при возбуждении излучением лазера ( $\lambda_{\text{возб}} = 550$  нм), составляет  $4 \text{ см}^{-1}$ . Если увеличить температуру до 12 – 14 К, то в спектре появляется другая бесфононная линия (*b*) со смещенным максимумом в сторону меньших энергий.

При температурах 38 – 40 К между линиями (а) и (в) возникает линия (с). По мере увеличения температуры происходит изменение интенсивностей бесфононных линий, а также их фононных крыльев. В коротковолновой части спектра от линии (а) имеется некоторая структура, форма которой также изменяется в зависимости от температуры.

Если возбуждать кристалл квантами из ультрафиолетовой части спектра, то возникает другой тип люминесценции, который не обнаруживает существенной температурной зависимости (рис. 5.9). В этих спектрах появляется ряд эквидистантных колебательных линий, отстоящих друг от друга примерно на  $400\text{ см}^{-1}$ .

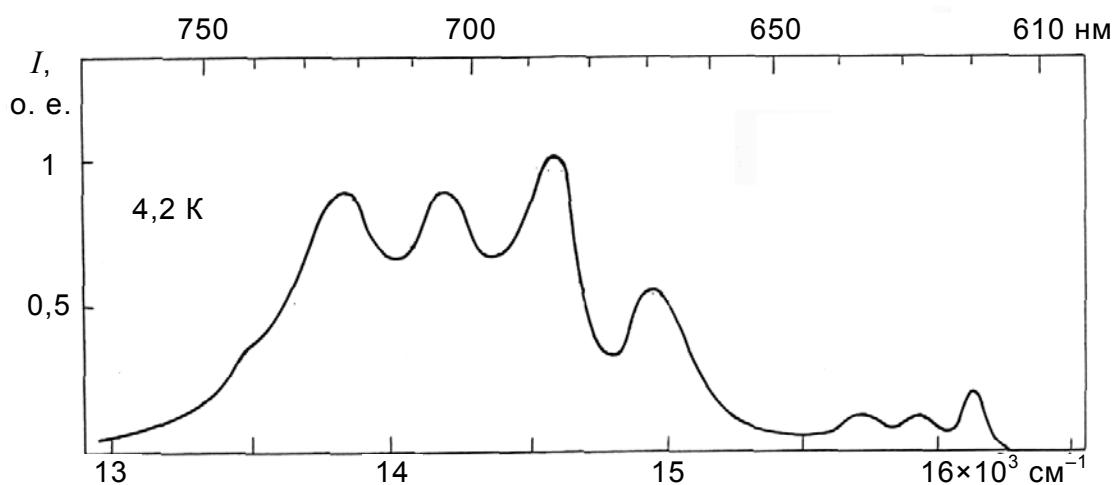


Рис. 5.9. Спектр люминесценции LiH:Pb при  $T = 4,2\text{ К}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 380\text{ нм}$ )

Спектры возбуждения люминесценции кристаллов LiH:Pb, дополнительно отоженных в атмосфере водорода, приведены на рис. 5.10 по данным [5.11]. В низкоэнергетической части этих спектров наблюдается структура, первая интенсивная линия которой совпадает с бесфононной линией (а) спектра излучения (см. рис. 5.8). Другие колебательные линии спектра возбуждения люминесценции отстоят от первой на расстоянии  $106$ ,  $258$  и  $425\text{ см}^{-1}$ .

Из температурной зависимости отношения интенсивностей бесфононных линий (в), (с) по отношению к линии (а) можно определить их энергии активации. Для линии (в) энергия активации оказалась равной  $25\text{ см}^{-1}$ , для линии (с) –  $115\text{ см}^{-1}$ .

Для выяснения вопроса о влиянии структурных дефектов на примесную люминесценцию были изучены кристаллы, не подвер-



гавшиеся дополнительному отжигу в атмосфере водорода [5.14]. Спектры люминесценции этих кристаллов при различных температурах приведены на рис. 5.11.

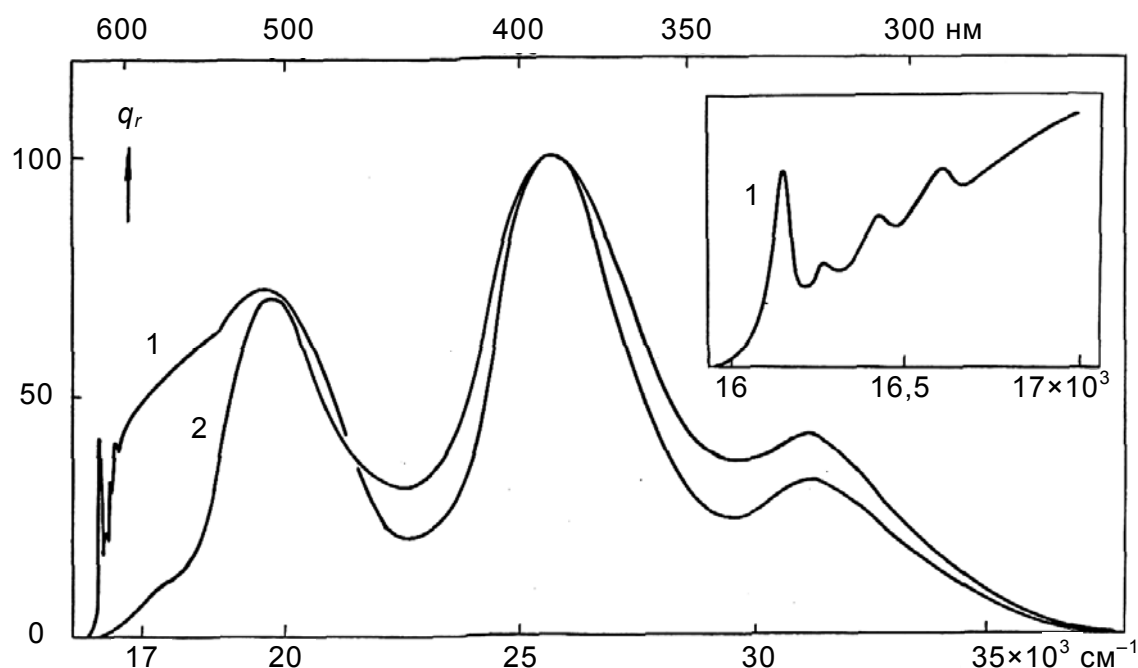


Рис. 5.10. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов LiH:Pb при  $T = 4,2$  К: 1 –  $\lambda_{\text{изл}} = 660$  нм; 2 –  $\lambda_{\text{изл}} = 730$  нм [5.89]

Из сравнения спектров люминесценции отожженных и неотожженных кристаллов видно, что спектры совершенных и несовершенных по структуре кристаллов LiH:Pb значительно отличаются. В спектре последних присутствует новая бесфононная линия с максимумом при  $16891 \text{ см}^{-1}$ , к которой примыкает колебательное крыло с полосами, совпадающими по положению с коротковолновой частью спектра более совершенных (отожженных в водороде) кристаллов LiH:Pb.

Эту же полосу наблюдали авторы работ [5.5, 5.15] как в легированных, так и в чистых кристаллах нестехиометрического состава. Полосы излучения, совпадающие с бесфононными линиями (a) и (c), имеющие место в совершенных кристаллах, значительно уширены. Форма линий (в) и ее температурная зависимость практически не меняется от образца к образцу.

Пунктирными линиями на рис. 5.11 обозначены спектры люминесценции чистых кристаллов гидрида лития нестехиометрического состава, измеренные при температуре жидкого азота О. И. Тютюнником,

Б. В. Шульгиным и др. [5.16, 5.17] (кривая 1), и спектр люминесценции LiH, полученный при 10 К *Андерсоном* и *Люти* [5.5] (кривая 2, стрелкой отмечено положение бесфононной линии  $16859\text{ см}^{-1}$ ).

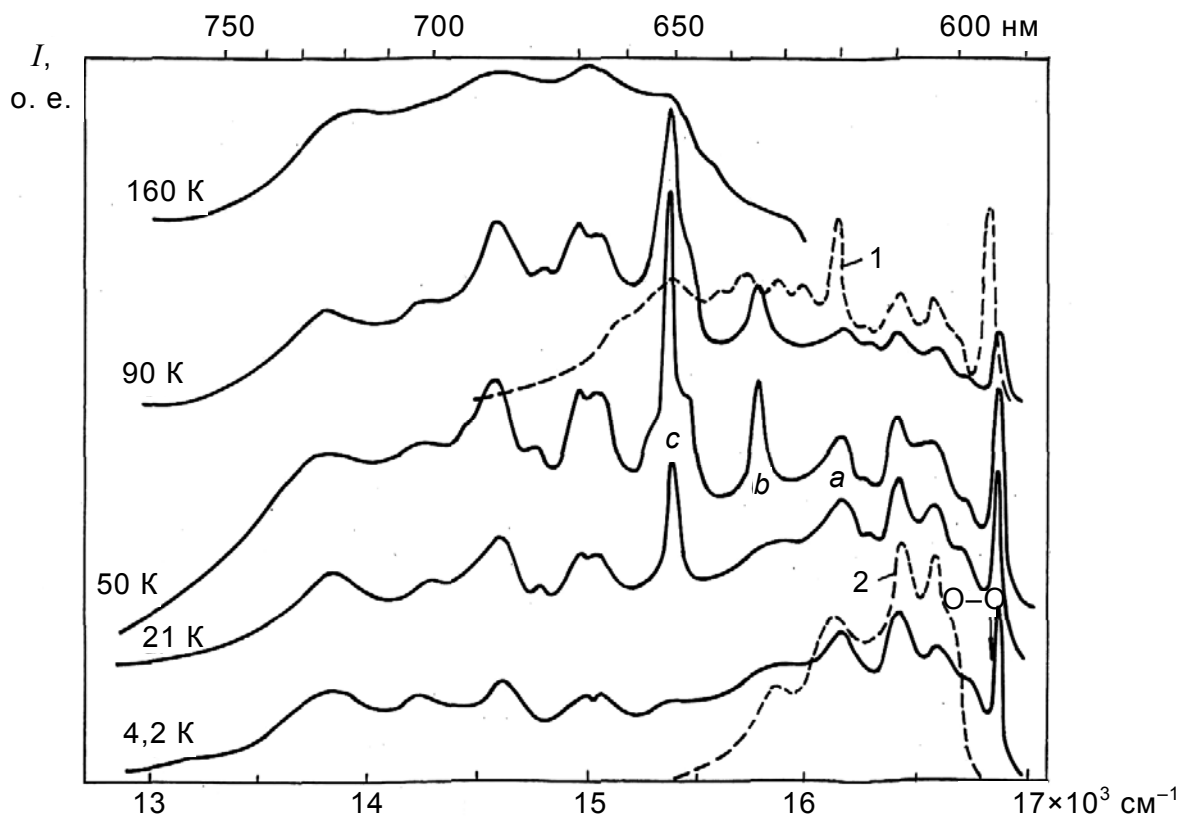


Рис. 5.11. Спектры люминесценции неотожженных кристаллов LiH:Pb при различных температурах ( $\lambda_{\text{возб}} = 550\text{ нм}$ ). Пунктиром обозначены спектры излучения кристаллов LiH нестехиометрического состава по данным работ [5.17] – кривая 1 и [5.5] – кривая 2

После отжига нестехиометрических кристаллов LiH в атмосфере водорода эта люминесценция исчезает. Однако она снова появляется, если отожженные кристаллы подвергнуть облучению ультрафиолетовой радиацией или облучению потоками электронов ускорителя с энергией 1 МэВ [5.5].

Из сопоставления спектров LiH:Pb (рис. 5.11) и спектров LiH нестехиометрического состава можно видеть, что бесфононная линия  $16859\text{ см}^{-1}$  в работе [5.5] и линия  $16840\text{ см}^{-1}$  в работе [5.17] кристаллов LiH находятся в непосредственной близости к бесфононной линии  $16891\text{ см}^{-1}$  примесного кристалла. Линия  $16147\text{ см}^{-1}$  кристалла LiH [5.17] близка по положению к бесфононной линии  $16170\text{ см}^{-1}$  кристалла LiH:Pb. Полосы в фононных крыльях чистых и легированных кристал-

лов в общих чертах повторяют друг друга. Это позволяет полагать, что в их формировании участвуют одни и те же фононы.

Спектры люминесценции кристаллов LiD:Pb, отождествленных в атмосфере дейтерия, при различных температурах приведены на рис. 5.12. Возбуждение осуществлялось квантами света с длиной волны 510 нм [5.18, 5.19]. В спектрах наблюдается несколько узких линий при 17245, 17002, 16922, 16387  $\text{см}^{-1}$  и широкая полоса 16031  $\text{см}^{-1}$ . Относительная интенсивность узких линий и полос, приведенная к значению интенсивности полосы 16031  $\text{см}^{-1}$  при  $T = 50$  К, изображена на рис. 5.13. Бесфононная линия спектра излучения 17209  $\text{см}^{-1}$  нестехиометрического кристалла LiD, измеренного в работе [5.5], в спектре излучения LiD:Pb выражена в виде слабой полосы на длинноволновом спектре бесфононной линии 17245  $\text{см}^{-1}$ . Логично предположить, что в кристалле LiD:Pb происходит наложение двух спектров излучения – спектра агрегатных центров окраски, на структуру которых не оказывают существенного влияния примеси (полоса 17209  $\text{см}^{-1}$ ), и спектра агрегатных центров, в состав которых входят ионы свинца (линия 17245, 17002, 16922  $\text{см}^{-1}$  и др.).

Интересной представляется природа полосы 16031  $\text{см}^{-1}$ . Хорошо известно, что простейшими дефектами кристалла, нарушающими его трансляционную симметрию, являются изотопы кристаллообразующих элементов. В большинстве случаев влияние изотопов на колебательный спектр кристалла незначительно. Иначе может обстоять дело в случае кристаллов LiH и LiD. В случае дейтерида лития возникает условие проявления локального колебания ионов водорода. Появление локального колебания ионов дейтерия в кристалле LiH проблематично [5.1].

Частота локальных колебаний ионов водорода в LiD по расчету, выполненному в рамках модели деформированных ионов [5.20], составляет 917  $\text{см}^{-1}$ . Это локальное колебание может проявляться при наличии незначительных концентраций ионов водорода [5.1].

Полоса 16031  $\text{см}^{-1}$  могла бы быть проявлением взаимодействия локального колебания ионов водорода  $\text{H}^+$  с электронным переходом бесфононной линии 16922  $\text{см}^{-1}$  или линии 17002  $\text{см}^{-1}$  соответственно для первой и второй линии. Можно также допустить, что определенный вклад локальные колебания  $\text{H}^+$  вносят в формирование линий с частотой 16387  $\text{см}^{-1}$ .

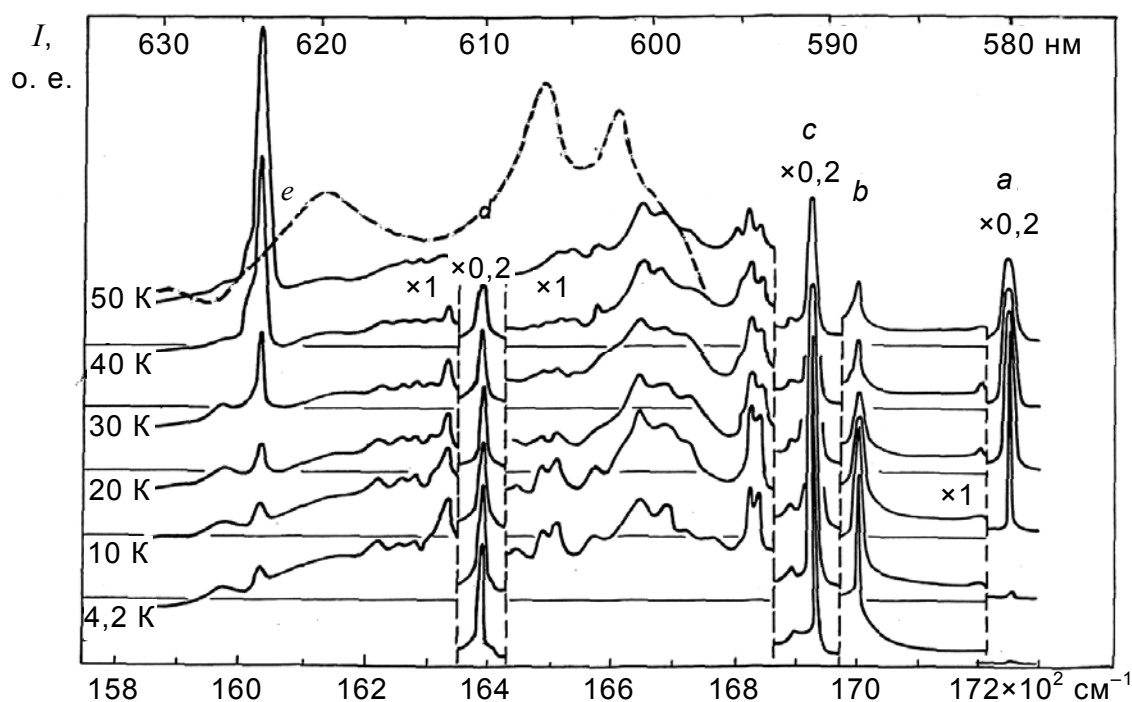


Рис. 5.12. Спектры люминесценции отожженных кристаллов LiH:Pb при различных температурах ( $\lambda_{\text{возб}} = 510$  нм). Пунктиром обозначен спектр люминесценции кристалла  ${}^7\text{LiH}$  нестехиометрического состава [5.5]

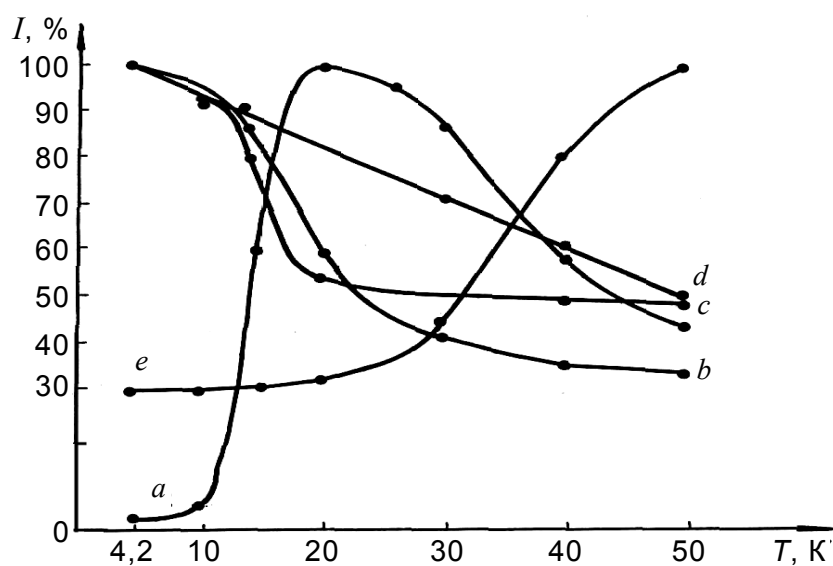


Рис. 5.13. Температурная зависимость интенсивности бесфононных линий в спектрах люминесценции кристалла LiD:Pb

Характер спектра люминесценции значительно меняется, если кристаллы LiD:Pb возбуждать в ультрафиолетовой части спектра. При возбуждении светом длиной волны 380 нм приведены спектры на рис. 5.14. На нем же изображен спектр излучения нестехиометриче-

ского кристалла LiD по данным работы [5.5] (стрелкой отмечено положение бесфононной линии).

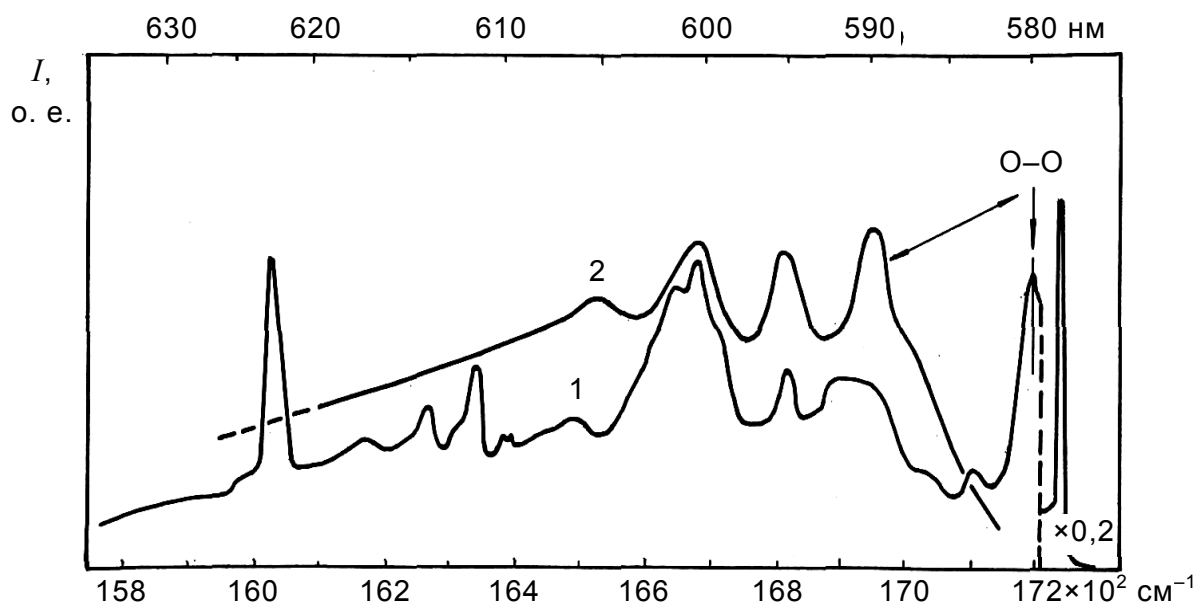


Рис. 5.14. Спектры люминесценции отожженного кристалла LiD:Pb (кривая 1) при УФ-возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) и кристалла  $^7\text{LiD}$  нестехиометрического состава (кривая 2) при  $T = 10$  K [5.5]

Из сопоставления этих спектров видно, что их структура, по крайней мере, в коротковолновой части, имеет много общего. Очевидно, при данных условиях особенно хорошо возбуждаются агрегатные центры окраски, лишь незначительно возмущенные ионами примеси.

#### 5.4. Люминесцентная спектроскопия кристаллов LiH:Sb и LiH:Bi

Спектры люминесценции образцов LiH при температуре жидкого гелия, как отмечалось выше, можно разделить на две группы: спектры с относительно узкими полосами, в которых доминируют бесфононные линии, и спектры, в которых на фоне широких полос излучения видна колебательная структура, повторяющаяся в определенном порядке. Первый тип спектров хорошо возбуждается в видимой области спектра, а второй возбуждается селективно в УФ-области спектра. Ко второй группе спектров и относятся широкополосные спектры люминесценции этих кристаллов [5.1]. Спектры люминесценции кристаллов гидрида ли-

тия, легированных ионами сурьмы и висмута, изучались в работах [5.6, 5.8]. В настоящем разделе описана температурная зависимость этих спектров в интервале температур 4,2 – 300 К (рис. 5.15 – 5.17).

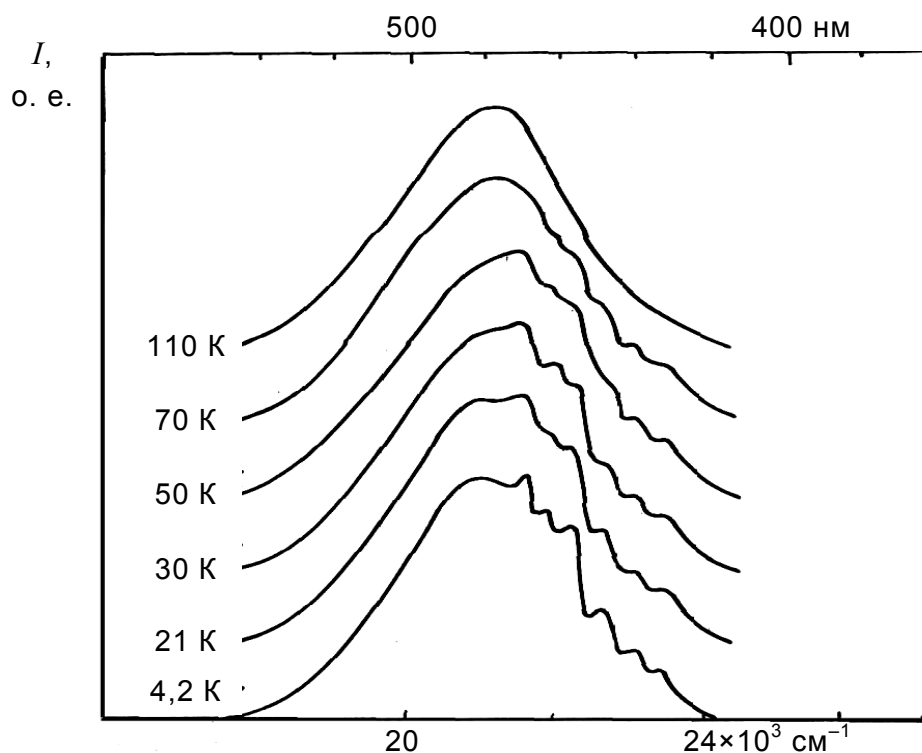


Рис. 5.15. Спектры люминесценции отожженных кристаллов LiH:Sb при различных температурах ( $\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$ )

В спектрах люминесценции имеется колебательная структура, состоящая из эквидистантных линий с расстоянием  $400 \text{ см}^{-1}$  для LiH:Sb и  $\sim 425 \text{ см}^{-1}$  для LiH:Bi. Эта структура исчезает при  $T = 70 \text{ К}$  в LiH:Sb и при  $T = 60 \text{ К}$  в LiH:Bi. Резкой температурной зависимости интенсивности люминесценции у этих кристаллов не наблюдается. Имеется, однако, некоторый температурный сдвиг положения максимумов широкополосной люминесценции. Время затухания широкополосной люминесценции при температуре жидкого гелия для кристаллов гидрида лития, легированных сурьмой, составляет 25 мкс, а для легированных висмутом – 35 мкс. При повышении температуры длительность люминесценции становится значительно меньше.

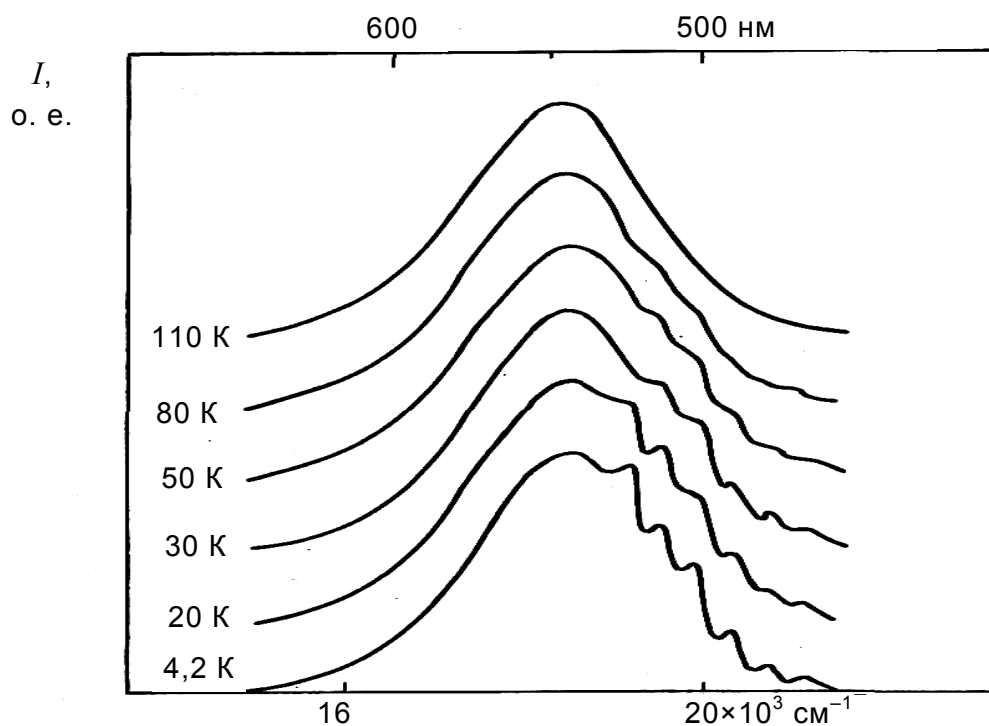


Рис. 5.16. Спектры люминесценции отожженных кристаллов LiH:Bi при различных температурах ( $\lambda_{\text{возб}} = 348 \text{ нм}$ )

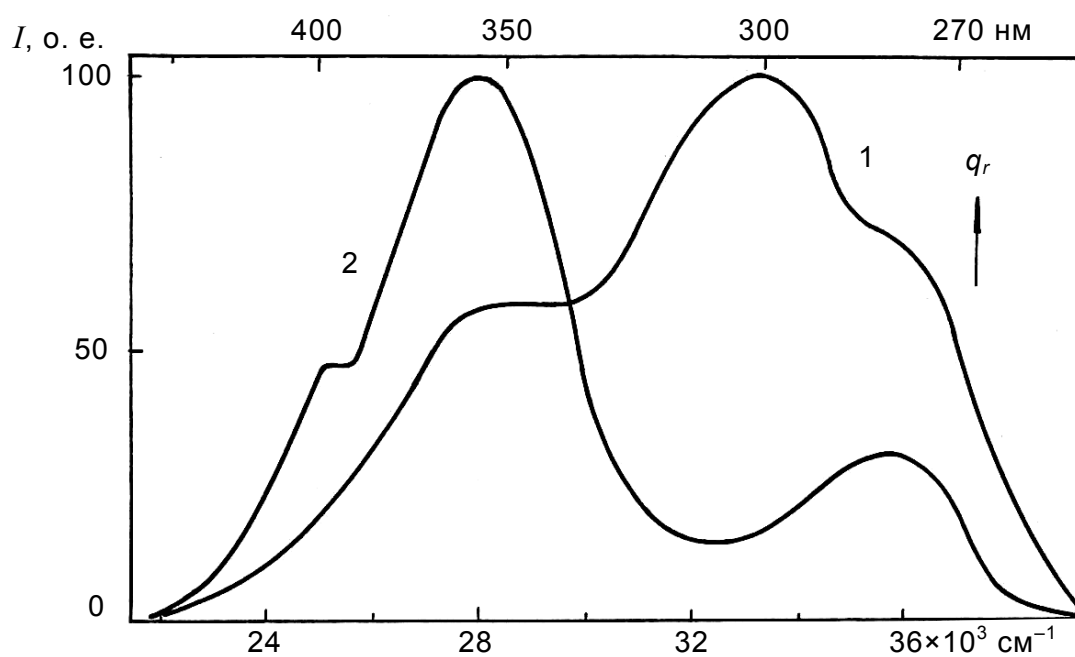


Рис. 5.17. Спектры возбуждения люминесценции отожженных кристаллов LiH:Sb  $\lambda_{\text{изл}} = 520 \text{ нм}$  (кривая 1) и LiH:Bi  $\lambda_{\text{изл}} = 600 \text{ нм}$  (кривая 2) при 4,2K [5.11]

## 5.5. Анализ электронно-колебательной структуры в спектрах фотолюминесценции примесных центров

С целью анализа роли легирующих добавок в спектрах люминесценции кристаллов LiD и LiH кратко рассмотрим результаты работ *Андерсона* и *Люти* [5.5], *Тютюнника*, *Шульгина* и др. [5.16, 5.17].

Спектры люминесценции кристаллов LiD(LiH) различного изотопического состава, измеренные в работе [5.5], приведены на рис. 5.18. Интенсивность люминесценции зависит от степени совершенства кристаллов. Кристаллы, дающие структурированный спектр люминесценции, имели синий цвет, что указывало на присутствие в них центров окраски. Кристаллы, отоженные в атмосфере дейтерия (водорода), вместе с окраской теряли способность люминесцировать. Если отоженные кристаллы облучить при  $T = 300$  К электронами с энергией  $\sim 1$  МэВ [5.5] или ультрафиолетовой радиацией [5.15, 5.17], то окраска кристалла и вместе с ней люминесценция появляется вновь.

Спектры, приведенные на рис. 5.18, содержат бесфононные линии с полушириной  $5 \text{ см}^{-1}$  и фононные крылья. Положения бесфононных линий обозначены линиями нулевой ширины. Их пиковая интенсивность в  $\sim 30$  раз превышает интенсивность полос колебательных крыльев. Фононные крылья содержат по четыре четких полосы и слегка меняющийся затухающий фон. Видны ярко выраженные изотопические зависимости, заключающиеся в резком смещении третьего и четвертого пиков фононного крыла при переходе от  $^7\text{LiH}$  к  $^7\text{LiD}$ , что, несомненно, связано с различием частот оптических фононов этих кристаллов. Это является доказательством того, что вся наблюдаемая структура связана с однофононным крылом [5.5]. Этот вывод находится в противоречии с результатами работ [5.94, 5.95], где только две полосы фононного крыла относились к однофононному крылу, а остальные интерпретировались как многофононные комбинации.

Сравнение энергий фононов, наблюдаемых в спектрах излучения кристаллов  $^7\text{LiH}$  к  $^7\text{LiD}$  (см. рис. 5.18), с энергиями фононов в идеальной решетке показывает, что первая и вторая полосы фононного спектра соответствуют  $TA(L)$  и  $LA(X)$  фононам. Такое совпадение свидетельствует о незначительном изменении силовых постоянных вблизи



рассматриваемых центров и говорит о том, что это центры большого радиуса, какими могут быть в LiH к LiD агрегатные  $F$ -центры аналогичной структуры, что и  $F$ -центры агрегатного типа, наблюдаемые в ЩГК. Наличие более яркой колебательной структуры спектров LiH по сравнению с ЩГК может быть просто понято, если принять во внимание большее среднее значение энергии фононов в случае LiH и LiD, что приводит к меньшему значению фактора Хуанга–Риса  $S = \rho/\hbar\omega_0$  (что эквивалентно уменьшению параметра стоксовых потерь). Численное значение  $S$  для LiD, в свою очередь, заметно больше, чем для LiH, из-за разницы частот фононов. Это различие приводит к проявлению изотопического эффекта, заключающегося в том, что в случае LiD в колебательное крыло гораздо больший вклад вносят многофононные процессы.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции кристалла LiH нестехиометрического состава по данным [5.15 – 5.17] приведены на рис. 5.19, на рис. 5.20 – спектр поглощения. Как отмечено выше, в работах [5.16, 5.17] обнаружено четыре центра люминесценции (условно обозначенные Ц1 – Ц4). Все центры содержат бесфононную линию и колебательное крыло. То, что авторы [5.16, 5.17] обнаружили бесфононные переходы, доказывалось присутствием этих линий как в люминесценции, так и в возбуждении (поглощении). Спектральное положение бесфононных линий в центрах при 70 К следующее:  $16147\text{ см}^{-1}$  (619,3 нм);  $16852\text{ см}^{-1}$  (593,4 нм);  $16420\text{ см}^{-1}$  (609 нм) и  $15466\text{ см}^{-1}$  (647 нм) для центров Ц1, Ц2, Ц3, Ц4 соответственно. Природа наблюдаемых центров связана с наличием в кристаллах LiH нестехиометрического состава агрегатных  $F$ -центров различных размеров.

Интересным фактом работ [5.16, 5.17] можно считать то, что удалось показать связь этих центров со структурой кристаллической решетки и взаимную превращаемость одного типа центров в другой в процессах фототермической обработки кристаллов.

Из анализа приведенных выше спектров люминесценции кристаллов LiH и LiD, легированных Pb, Sn, Ge, видно, что происходит термическое преобразование одних центров люминесценции в другие. Спектры этих кристаллов в общем случае представляют суперпозицию двух спектров: спектра невозмущенных (или слабовозмущенных) примесью  $F$ -агрегатных центров, которые имеют место в чистых кристал-

лах гидрида или дейтерида лития нестехиометрического состава; спектра агрегатных  $F$ -центров, в состав которых входят ионы примеси.

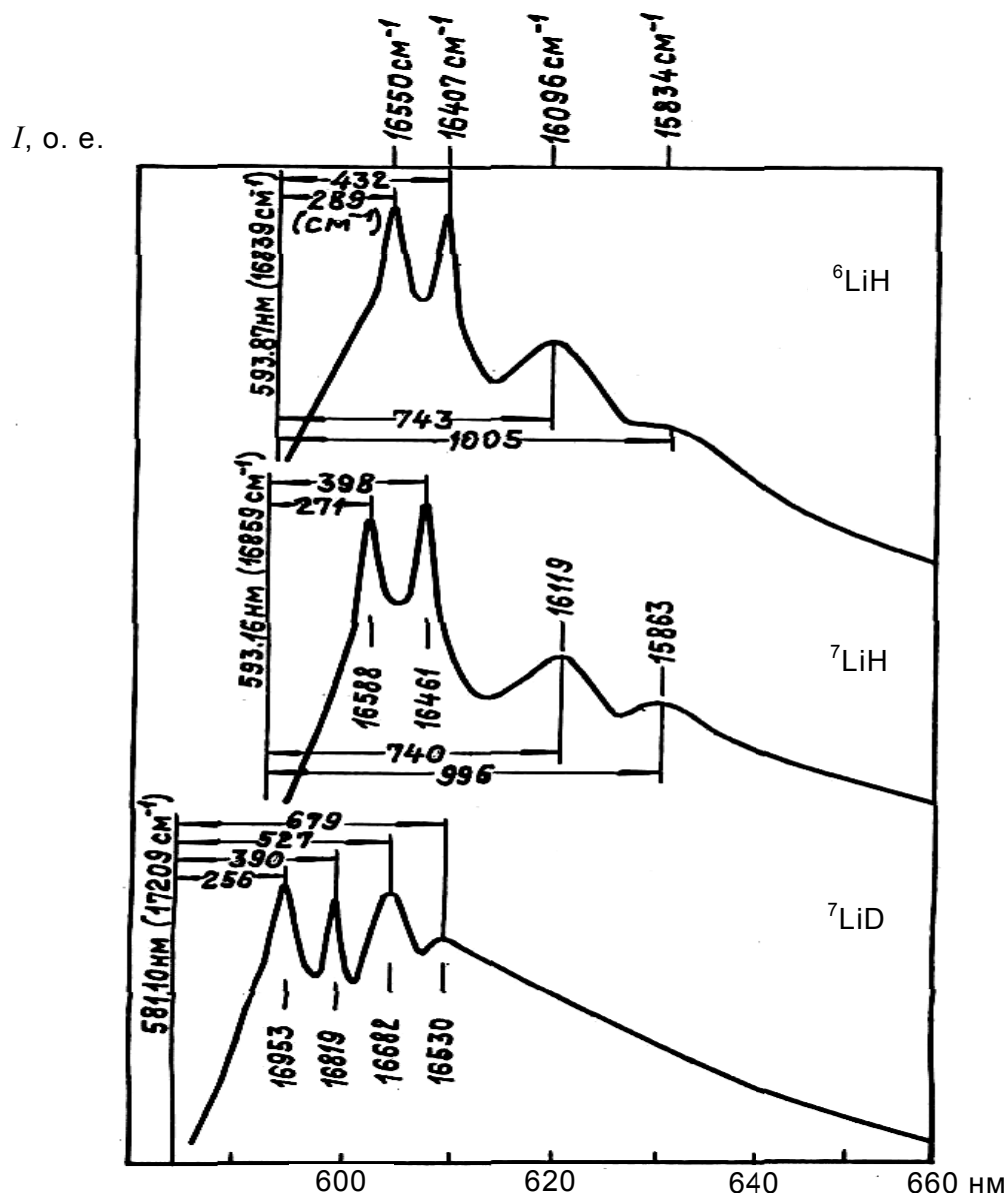


Рис. 5.18. Спектры люминесценции кристаллов гидрида лития различного изотопического состава, содержащих структурные дефекты, при 10 К [5.5]

Однако обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах возбуждения люминесценции примесных кристаллов  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$  наблюдаются также широкие перекрывающиеся полосы, которые можно было бы связать с процессами поглощения в примесном ионе. Теоретические расчеты энергетической структуры легированных образцов  $\text{LiD}$ , приведен-

ные ниже, показывают, что примесные ионы Ge, Sn, Pb, Sb, Bi имеют несколько разрешенных переходов в области прозрачности дейтерида лития.

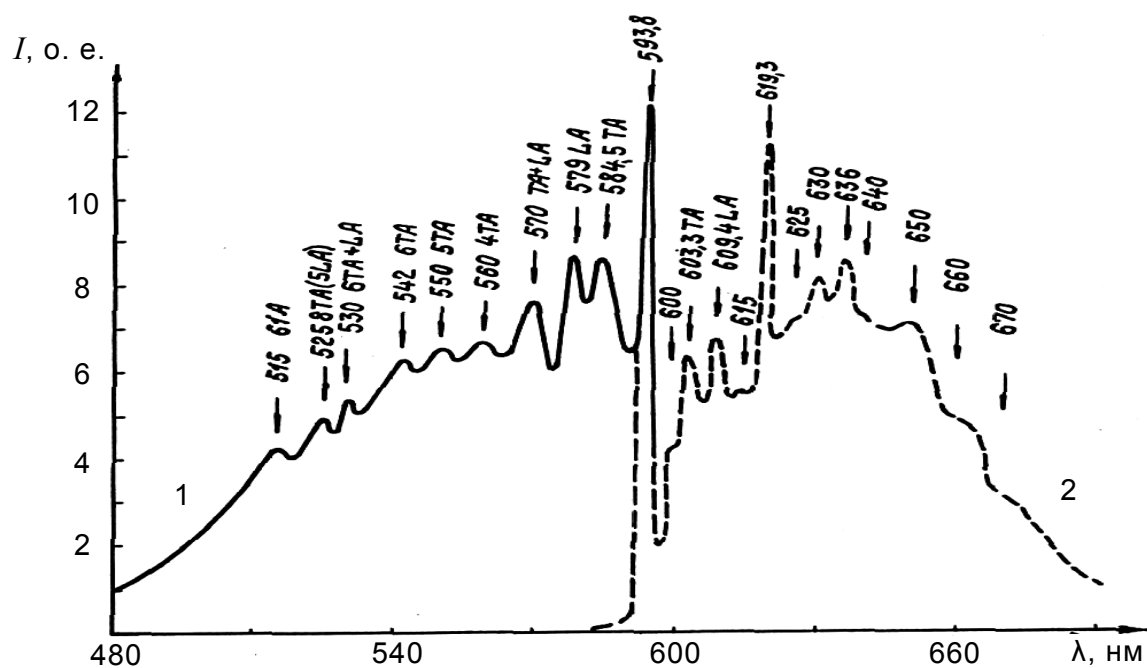


Рис. 5.19. Спектр возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) кристаллов LiH нестехиометрического состава при 77 К [5.17]

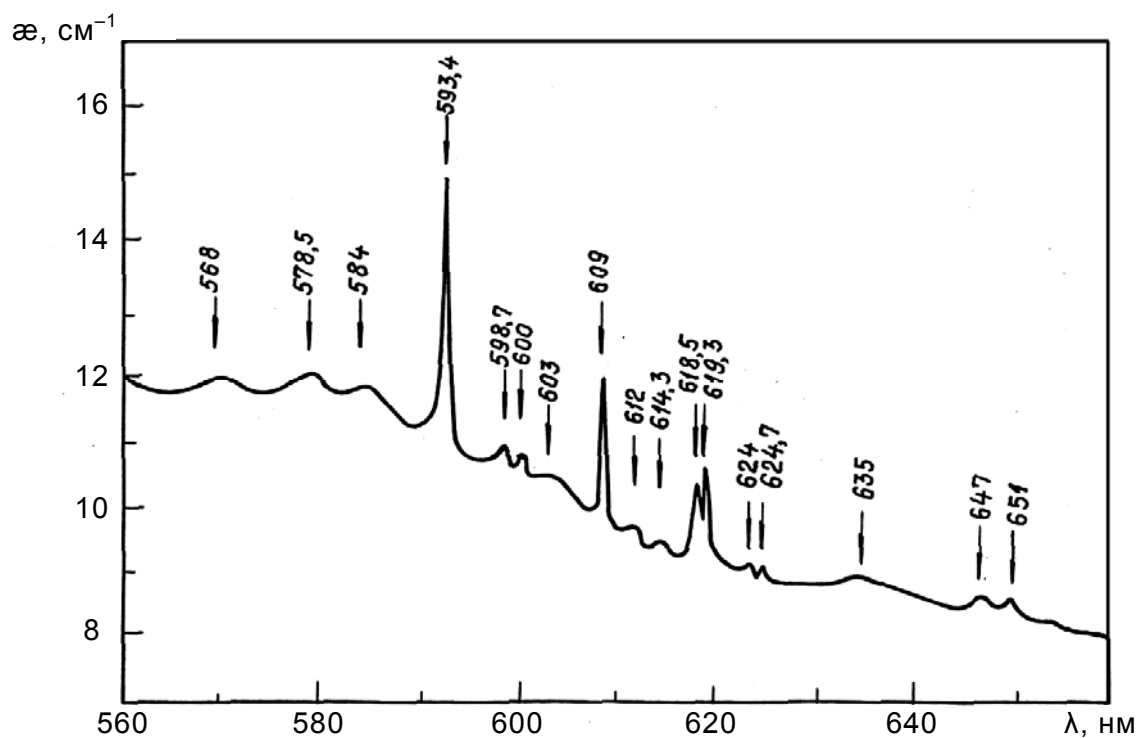


Рис. 5.20. Спектр поглощения кристаллов LiH нестехиометрического состава при 77 К [5.17]

Тот факт, что в этих полосах хорошо возбуждается линейчатый спектр люминесценции, можно было бы объяснить с позиции сенсбилизационного механизма передачи энергии возбуждения между ионами активатора и сложными агрегатными центрами. Под действием квантов возбуждающего света происходят излучательные переходы в ионах активатора. Это наиболее характерно для ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ . В кристаллах с двухвалентными примесями часть излучаемых примесью квантов света, по-видимому, перепоглощается сложными агрегатными образованиями, которые дают развитую колебательную структуру.

Как показывает опыт, ионы свинца из-за большого их размера плохо входят в решетку LiH и LiD. Если в шихту ввести 1 мас. % Pb, то в объеме кристалла обнаруживается всего  $\sim 50$  ppm ионов свинца. Поэтому спектры излучения LiD:Pb и LiH:Pb имеют много общего со спектрами кристаллов LiD и LiH нестехиометрического состава. В случае ионов Sn и Ge, размеры которых существенно меньше, чем у свинца, реальная концентрация примеси в кристаллах больше. В этих образцах доля агрегатных состояний, содержащих примесь, увеличивается.

Пока нет достаточных экспериментальных данных, чтобы подробно осветить конкретную структуру агрегатных центров как в чистых, так и легированных кристаллах. Используя опыт исследования колебательной структуры в диэлектриках и полупроводниках, необходимо провести исследование оптических и люминесцентных характеристик этих кристаллов при одноосном и всестороннем сжатии под действием электрического и магнитного полей в обычном и поляризованном свете. Большую информацию можно получить также при изучении комбинационного рассеяния света на этих центрах.

Более простой представляется ситуация для кристаллов LiH:Bi и LiH:Sb. Трехвалентные активаторы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  имеют небольшой ионный радиус, и это обуславливает их хорошие легирующие свойства. Если, например, в исходную шихту ввести 1 мас. % металлического Bi, то реальная концентрация ионов  $\text{Bi}^{3+}$  составляет  $\sim 2000$  ppm [5.89]. Спектры люминесценции этих образцов имеют широкие полосы со слабой колебательной структурой, фактор Хуанга–Руса  $S \approx 10$ . Аналогичными свойствами ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  обладают в ЩГК. Это позволяет считать, что структура центров люминесценции в кристаллах LiH:Bi и LiH:Sb определяется в основном примесными ионами. Вышеприве-

денный анализ люминесцентных свойств кристаллов LiD(H), легированных различными примесями, свидетельствует о том, что центры люминесценции являются сложными структурными образованиями.

Однако остается неясным вопрос зарядового состояния легирующих примесей, вводимых в эти кристаллы. В этой ситуации необходимы не только экспериментальные, но и теоретические исследования электронной структуры и зарядового состояния центров люминесценции.

Структура примесных центров в различных кристаллах является предметом многих работ. В настоящее время удалось детально изучить электронную структуру примесных центров в ЩГК и доказать, что она определяется электронными переходами в примесных ионах. Так, при легировании ЩГК Ga, Ge, In, Sn, Tl, Pb, Sb, Bi переходы осуществляются в ртутеподобных ионах  $Ga^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $In^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ .

В дальнейшем накопленный при изучении ртутеподобных ионов в ЩГК опыт обобщался и распространялся на другие классы ионных кристаллов. В частности, идея электронных переходов в ртутеподобных ионах была использована для объяснения люминесцентных характеристик легированных кристаллов гидроксида лития (см., например, [5.2]). Однако при детальном рассмотрении вопроса были обнаружены и некоторые специфические проявления люминесценции примесных центров в кристаллах LiH. Эти центры не обнаруживают поляризации излучения, которая имеет место в ЩГК при легировании двухвалентными и трехвалентными примесями, отсутствуют характерные для ртутеподобных ионов А, В, С, Д-полосы возбуждения, далее, мессбауровская спектроскопия указывает на более низкую валентность примесных центров (например, для Sn), чем это имеет место в кристаллах ЩГК. Все это указывает на то, что природа центров люминесценции легированных кристаллов LiH все еще остается предметом дискуссий.

Для более детального понимания электронной и геометрической структуры центров люминесценции в LiD и LiH необходимы дополнительные теоретические исследования. В работе [5.21] Рубиным, Жуковым и Чолахом дана интерпретация электронной структуры примесных центров Ge, Sn, Pb, Sb, Bi в LiD (LiH) в рамках модели внедренного кластера методом ССП –  $X_\alpha$ -РВ. Для обоснования применимости этого метода были выполнены тестовые расчеты электронной структуры идеальных кристаллов гидроксида и дейтерида лития, а также простейших де-

фектов:  $F$ -центра и  $\text{Na}^+$ -центра [5.21]. Эти расчеты показали возможность применения метода  $X_\alpha$ -РВ к анализу электронной структуры примесных центров в гидриде лития.

Метод ССП –  $X_\alpha$ -РВ реализован в модели «кристаллического» кластера. В этой модели одноэлектронный кулоновский потенциал кластера строится так же, как в зонных методах, на основе «*maffin-tin*» приближения (методы ППВ, ККР). В модели внедренного кластера рассчитаны фрагменты  $[\text{SnD}_6\text{Li}_{12}]^{6+}$ ,  $[\text{Sn}^+\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{7+}$ ,  $[\text{Sn}^{2+}\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{8+}$ ,  $[\text{Sb}^{3+}\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{9+}$ ,  $[\text{Ge}^{2+}\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{8+}$ ,  $[\text{Pb}^{2+}\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{8+}$ ,  $[\text{Bi}^{3+}\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{9+}$ , а также кластер  $[\text{LiD}_6\text{Li}_{12}]^{7+}$ , моделирующий электронное строение идеального дейтерида лития с учетом дальнодействующего кулоновского потенциала. Фрагменты  $[\text{SnD}_6\text{Li}_{12}]^{6+}$ ,  $[\text{Sn}^+\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{7+}$ ,  $[\text{Sn}^{2+}\text{D}_6\text{Li}_{12}]^{8+}$  выбирались с целью выяснения зарядового состояния примеси (на примере олова) в дейтериде лития из сравнительного анализа электронной плотности состояний соответствующих фрагментов (расчетные данные) с экспериментальными спектрами возбуждения люминесценции.

Детально условия и параметры расчетов описаны в работе [5.21]. Ниже приведем основные выводы, полученные на основе проведенных расчетов лишь на примере кристаллов  $\text{LiD}$ , легированных оловом.

Первый результат расчетов состоит в том, что  $s$ -электроны внешней оболочки атома примеси принимают участие в образовании химической связи, гибридизуясь с  $s$ -электронами атомов дейтерия. Это приводит к появлению дополнительного уровня симметрии  $\alpha_{1g}$  в полосе валентных состояний и ее уширению.  $5s$ -электроны олова в кристалле  $\text{LiD}$  не могут быть описаны как хорошо локализованные, «остовные», а коллективизируются, по крайней мере, в пределах двух координационных сфер. Полный заряд сферы  $\text{Sn}$  составляет не  $+2e$ , как ожидалось в соответствии с исходными данными, а  $+3,5e$ . В сферах  $\text{Li}$  существенных изменений при внедрении примеси не происходит.

Вторым результатом является то, что во всех исследованных кластерах расстояние по энергии между верхним заполненным и нижним вакантным уровнями меньше, чем в идеальном кластере  $[\text{LiD}_6\text{Li}_{12}]^{7+}$ . Данный факт с учетом приближений метода подтверждает, что в спектре поглощения кристалла  $\text{LiD}:\text{Sn}$  будут наблюдаться максимумы в области прозрачности кристалла.

Сравнивая между собой результаты расчетов примесного центра Sn в LiD с разными зарядовыми конфигурациями  $\text{Sn}^0$ ,  $\text{Sn}^+$  и  $\text{Sn}^{2+}$ , необходимо отметить, что данный центр моделировался кластерами кубической симметрии. В действительности необходимость компенсации дополнительного положительного заряда по отношению к идеальной решетке (как в случае  $\text{Sn}^{2+}$ ) и его отсутствия (как в случае  $\text{Sn}^0$ ) приводит к тому, что  $\text{Sn}^{2+}$  центр сопряжен, как правило, с катионной вакансией ( $V_c$ ), а с  $\text{Sn}^0$ -центр связан с анионной вакансией ( $V_a$ ). Нельзя с уверенностью сказать, где будут расположены вакансии - в ближайших сферах или где-либо в основной области кристалла. Очевидно одно, что симметрия дефекта будет в действительности ниже кубической. Так, если катионная вакансия расположена во 2-й координационной оболочке атомов лития, т.е. на оси 2-го порядка, то симметрия такого центра будет  $C_{2v}$ . Это, в свою очередь, приведет к тому, что первый возбужденный трехмерный уровень  $t_{1u}$  симметрии расщепится в кристаллическом поле симметрии  $C_{2v}$  на три одномерных. Тогда максимум в спектре поглощения центра, лежащий в рассматриваемой модели при  $\sim 4$  эВ, будет иметь триплетную структуру. Если же вакансия расположена на оси 4-го грядка, то в поле симметрии  $C_{4v}$  вырождение также снимется и уровень  $t_{1u}$  расщепится на одномерный  $\alpha_2$  и двумерный  $E$  уровни. В этом случае максимум в поглощении будет иметь дублетную структуру.

Согласно расчетам, две экспериментально зафиксированные полосы в спектре поглощения кристалла LiD:Sn обусловлены, главным образом, переходами с  $s$ -состояний Sn на  $p$ -состояния Sn внутри атомной сферы. Энергетическое положение длинноволновой полосы поглощения (возбуждения) в кристаллах LiD с ионами  $\text{Sn}^0$ ,  $\text{Sn}^+$  и  $\text{Sn}^{2+}$  согласно расчету равно 4,1, 3,12 и 3,0 эВ соответственно. Тогда относительное расстояние между полосами составляет 1,8 эВ для  $\text{Sn}^0$ ; 2,6 эВ для  $\text{Sn}^+$  и 4,8 эВ для  $\text{Sn}^{2+}$ . Экспериментальное расстояние между полосами в спектре возбуждения равно 1,1 для LiD:Sn и 1,0 эВ в кристаллах LiH:Sn (рис. 5.4). На основании этого можно полагать, что олово встраивается в решетку LiD и LiH преимущественно в состоянии  $\text{Sn}^0$ .

Таким образом, расчеты в рамках модели внедренного кластера позволяют дать интерпретацию полос в спектрах возбуждения люминесценции примесных центров в области прозрачности, а также дать

оценку зарядового состояния примесных ионов в кристаллической решетке гидрида лития.

Однако, несомненно, прогресс и успехи в развитии кластерных и других современных методов расчета дефектов и примесных центров в ионных кристаллах, достигнутые к началу 2000-х годов, должны быть использованы для детальных расчетов электронной структуры и зарядового состояния центров люминесценции в этих простейших по электронной и кристаллической структурам кристаллах гидрида лития.



## Глава 6

# АБСОРБЦИОННАЯ И ЭПР–СПЕКТРОСКОПИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 4d-ПЕРЕХОДНЫХ ГРУПП

Элементы переходных групп обладают недостроенными электронными *d*-оболочками. Эта особенность электронного строения переходных металлов придает разнообразные физические свойства диэлектрическим кристаллам, если они содержат переходные металлы в качестве примесей. В настоящее время структура и электронное строение примесных дефектов, связанных с переходными металлами в гидриде лития, практически изучена слабо. Это связано в первую очередь с тем, что большинство из них в гидриде лития не растворяются.

Некоторые переходные элементы 4*d*- и 5*d*-групп способны реагировать с расплавленным гидридом лития и образовывать с ним химические соединения. Эти переходные металлы являются перспективными примесями легирования гидрида лития и изменения его физических свойств. Впервые о существовании соединений  $\text{Li}_4\text{RhH}_4$  и  $\text{Li}_4\text{RhH}_5$  было сообщено в работе [6.1]. В работе [6.2] изучено образование соединений  $\text{Li}_4\text{IrH}_4$  и  $\text{Li}_4\text{IrH}_5$ . Краткое описание результатов синтеза интерметаллических гидридов  $\text{Li}_2\text{PdH}_2$  путем реакции гидрида лития и порошка палладия при 680 К в атмосфере водорода представлено в работе [6.3]. Известно лишь небольшое число работ, подтверждающих существование комплексов  $\text{Rh}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$  [6.4, 6.5].

В настоящей главе представлены результаты изучения локализованных состояний примесных центров Ru, Rh, Ir [6.16–6.39]. Монокристаллы  $\text{LiH(D)}$ , активированные 4*d*- и 5*d*-элементами, получались методом *Бриджмена–Стокбаргера* [6.16]. Примеси вводились в расплав в металлическом виде.

### 6.1. Оптические свойства и фотостимулированные процессы в кристаллах $\text{LiH(D):Ru}$

Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\text{LiH(D):Ru}$  показаны на рис. 6.1. Спектры оптического поглощения изучались на двухлучевом спектрофотометре *SPECORD M40*. В спектре присутст-

вуют три интенсивные полосы поглощения, обозначенные *A*, *B*, *C*, параметры которых приведены в табл. 6.1.

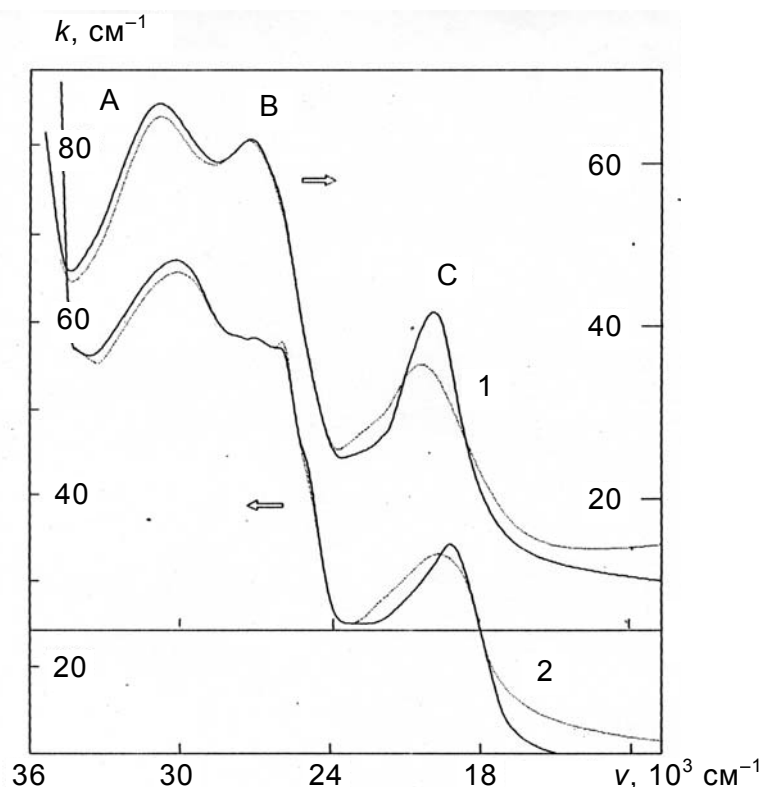


Рис. 6.1. Спектры оптического поглощения кристаллов LiD:Ru (1) и LiH:Ru (2) при температуре 89 К

Наличие трех полос поглощения придает кристаллам характерную красную или желтую окраску. Конкретная окраска определяется относительными интенсивностями данных полос, которые неодинаковы в различных образцах. Отсюда следует, что три полосы поглощения, вероятно, связаны с разными примесными дефектами. Для оценки силы осцилляторов переходов, обуславливающих полосы поглощения в кристаллах LiH(D):Ru, пользовались известной формулой Смакулы

$$Nf = (0,87 \cdot 10^{17}) \frac{n}{(n+2)^2} K_{\max} W, \quad (6.1)$$

где  $N$  – концентрация центров окраски ( $\text{см}^{-3}$ );  $f$  – сила осциллятора электронного перехода;  $n$  – показатель преломления в данной спектральной области;  $K_{\max}$  – коэффициент поглощения в максимуме полосы ( $\text{см}^{-1}$ );  $W$  – полуширина полосы поглощения (эВ). Числовой коэффици-

ент в правой части формулы дан для гауссовой формы полосы поглощения. Из-за перекрытия полос  $A$  и  $B$  не представляется возможным точно определить их форму и полуширину, но для полосы  $C$  это легко сделать. Установлено, что форма полосы  $C$  довольно точно описывается гауссовой функцией. Принимая для LiH  $n = 1,984$  [6.44] и экспериментальное значение  $K_{max} = 30 \text{ см}^{-1}$ ,  $W = 0,35 \text{ эВ}$ , получим значение  $Nf = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Согласно данным спектрального анализа содержание рутения  $5 \cdot 10^{-2} \text{ мас. \%}$ . Отсюда следует, что сила осциллятора для полосы  $C$  равна  $f = 0,02$ . Эту величину можно рассматривать и как грубую оценку силы осциллятора для полос  $A$  и  $B$ , так как они обладают близкими значениями  $K_{max}$  и  $W$ .

Таблица 6.1

Параметры спектров поглощения LiH:Ru и LiD:Ru

| Обозначение<br>полос | $\nu_H, \text{см}^{-1}$                          | $\nu_D, \text{см}^{-1}$                            | Изотопический<br>сдвиг, $\text{см}^{-1}$ |
|----------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| A                    | $30000 \pm 100$                                  | $30400 \pm 100$                                    | $400 \pm 200$                            |
| B                    | $24580 \pm 20$<br>и повторения<br>с периодом 400 | $24810 \pm 20$<br>и повторения<br>с периодом 290   | $230 \pm 40$                             |
| C                    | $19750 \pm 50$                                   | $20050 \pm 50$                                     |                                          |
| D                    | $20110 \pm 20$                                   | $20440 \pm 20$                                     | $300 \pm 100$                            |
| E                    | $20360 \pm 20$<br>$20840 \pm 20$                 | $20600 \pm 20$<br>$21060 \pm 20$<br>$21540 \pm 20$ | $330 \pm 40$<br>$240 \pm 40$             |
| G                    | $12000 \pm 1000$                                 |                                                    |                                          |

При температуре 77 К в полосе  $B$  проявляется последовательность узких линий, расположенных через равные энергетические интервалы 400 и 290  $\text{см}^{-1}$  для LiH и LiD соответственно. Отношение величин этих интервалов, равное 1,38, оказывается близким к  $\sqrt{m_D/m_H} = 1,41$ , где  $m_D, m_H$  – массы атомов дейтерия и водорода. На основании этого можно заключить, что мы имеем дело с прогрессией по локальному колебанию дефекта, ответственного за полосу поглощения  $B$ . Начало прогрессии в табл. 6.1 указано как энергия полосы  $B$ . В локальном колебании участвуют преимущественно ионы  $H^-$  ( $D^-$ ), находящиеся в ближайшем окружении примесного дефекта, обуславливающего полосу поглощения  $B$ .

При нагревании до температуры 300 К полосы *A* и *C* испытывают красное смещение, причем полоса *C* уменьшается по интенсивности. Полоса *B* не проявляет температурного сдвига, но колебательная структура полосы исчезает. Облучение при температуре 77 К видимым светом, энергия которого соответствует максимуму полосы *C*, приводит к фотохромным превращениям, проявляющимся в разрушении полосы *C* и образовании новых полос поглощения *D*, *E* и *G* (рис. 6.2) [6.25]. Интенсивность полосы *A* при этом уменьшается незначительно, а полоса *B* остается без изменений.

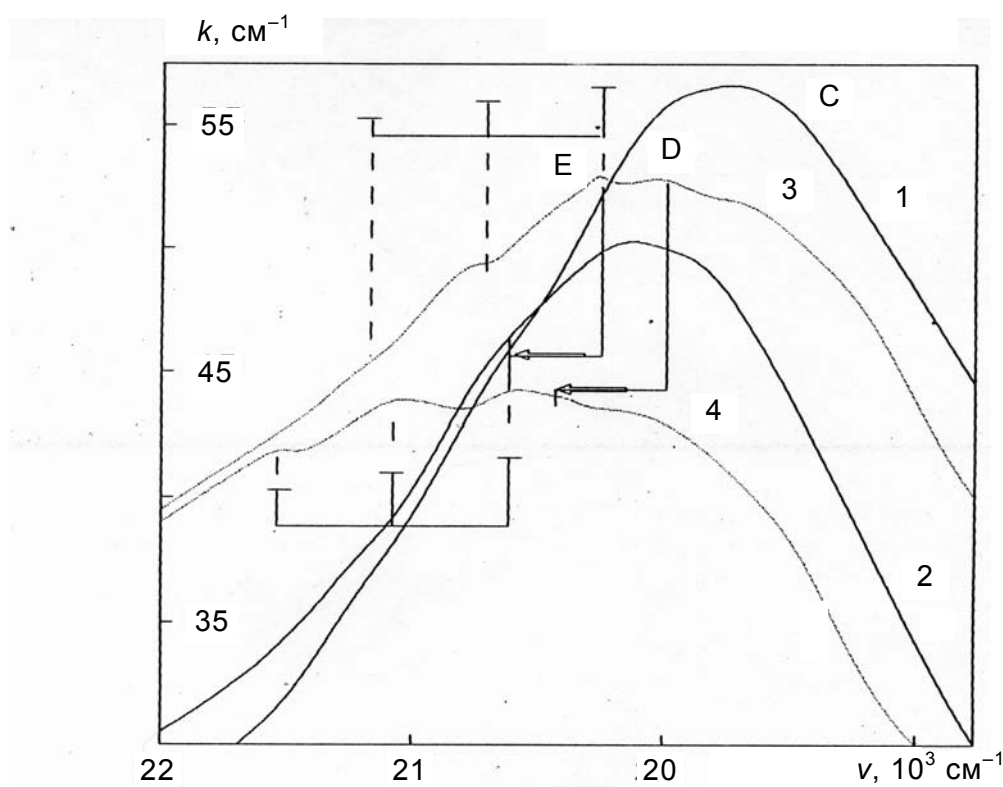


Рис. 6.2. Полосы *C*, *D*, *E* в спектре поглощения исходных (1, 2) и облученных при 77 К в полосе *C* (3, 4) кристаллов:  
1, 3 – LiH:Ru; 2, 4 – LiD:Ru

Фотоиндуцированная полоса *E* состоит, по крайней мере, из двух линий, разделенных интервалом  $480\text{ см}^{-1}$  как в LiH, так и в LiD. Структура полосы *E* вызвана прогрессией по локальному колебанию, в котором принимают участие ионы лития, входящие в ближайшее окружение примесного дефекта, ответственного за полосу *E*. Наведенные полосы поглощения *D*, *E*, *G* наиболее эффективно обесцвечиваются светом, энергия которого соответствует полосе *G*, интенсивность полосы *C*

при этом увеличивается. Однако интенсивность полосы  $C$  не восстанавливается до исходного значения, существовавшего до облучения кристаллов в полосе  $C$ . Нагрев облученных светом в полосе  $C$  кристаллов с наведенными полосами  $D$ ,  $E$ ,  $G$  до температуры 300 К полностью восстанавливает исходный спектр поглощения кристаллов  $\text{LiH(D):Ru}$  до облучения в полосе  $C$ . Описанные изменения оптического спектра кристаллов  $\text{LiH(D):Ru}$  указывают на то, что в кристаллах происходят фотохромные процессы, обусловленные зарядовым обменом.

При возбуждении светом в полосе поглощения  $B$  наблюдается люминесценция, спектр которой состоит из серии пиков повторения бесфоновой линии (БФЛ) с колебательным крылом, разделенных интервалами  $1600\text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiH:Ru}$  и  $1140\text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiD:Ru}$ , определяющими частоту локального колебания примесного дефекта, ответственного за полосу  $B$ . Начало серии, совпадающей с линией чисто электронного перехода, находится при  $20680\text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiH:Ru}$  и при  $20900\text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiD:Ru}$ .

Интенсивность линий чисто электронного перехода (БФЛ) чрезвычайно мала, что указывает на большое значение фактора *Франка–Кондона* для локального колебания. Колебательное крыло БФЛ имеет развитую структуру, обусловленную взаимодействием с предельными частотами кристаллических колебаний. Частота локального колебания лежит за пределами спектра кристаллических колебаний и попадает в область  $1600 - 2200\text{ см}^{-1}$ , характерную для частоты валентного колебания металл-водород в гидридных комплексах [6.6].

Спектр возбуждения люминесценции совпадает с контуром полосы  $B$ . Отметим, что в спектре поглощения последней колебательная структура представлена пиками повторения, разделенными интервалами  $400\text{ (290)}\text{ см}^{-1}$  в  $\text{LiH(D):Ru}$ , обусловленными локальными колебаниями, которые можно идентифицировать как деформационные.

Для идентификации природы дефектов и связанных с ними полос поглощения в активированных кристаллах  $\text{LiH(D):Ru}$  проведено измерение спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

## 6.2. Спектры ЭПР кристаллов $\text{LiH(D):Ru}$

ЭПР регистрировался на радиоспектрометре *THN-251* на частоте 9300 МГц. Для температурных измерений ЭПР в диапазоне 4,2 – 60 К

использовалась температурная приставка фирмы *Oxford Instruments*. Облучение образцов осуществлялось светом ртутной лампы ПРК-120.

В исходных кристаллах, обладающих спектром поглощения из трех полос *A*, *B*, *C*, сигналы ЭПР отсутствуют. После облучения при 4,2 – 77 К светом в полосе *C* образуются два типа парамагнитных центров  $\text{Ru}(JT)$  и  $\text{Ru}(A)$  [6.24, 6.26].

Парамагнитные  $\text{Ru}(JT)$ -центры наблюдаются в области низких температур 4,2 – 100 К.  $\text{Ru}(A)$ -центры регистрируются при температурах 30 – 110 К, при температуре 4,2 К интенсивность спектра ЭПР этих центров мала. Низкотемпературный спектр ЭПР  $\text{Ru}(JT)$ -центров показан на рис. 6.3. Он состоит из двух линий с характерной асимметричной формой, напоминающей форму линий в поликристаллах. Подобная форма линий ЭПР может указывать на наличие неоднородного уширения, проявляющегося в результате существования случайного распределения несовершенств кристаллической решетки матрицы в окрестности парамагнитных центров.

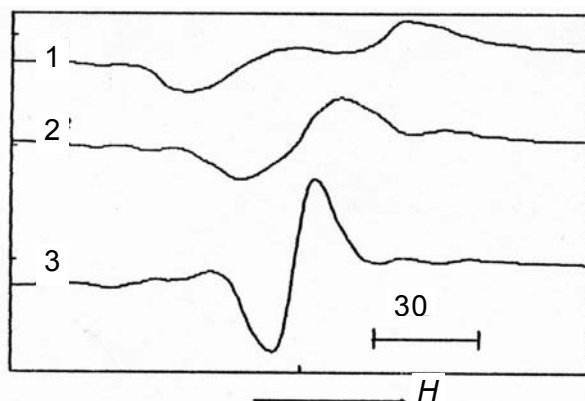


Рис. 6.3. Спектры ЭПР  $\text{Ru}(JT)$ -центров в монокристаллах  $^6\text{LiH:Ru}$  при 4,2 К после облучения светом лампы ПРК-120 при ориентации внешнего магнитного поля: 1 –  $\mathbf{H} \parallel [100]$ , 2 –  $\mathbf{H} \parallel [110]$ , 3 –  $\mathbf{H} \parallel [111]$

Низкотемпературный спектр  $\text{Ru}(JT)$ -центров анизотропен, его угловая зависимость при изменении ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  относительно кристаллографических осей кубического кристалла в плоскостях (100) и (110) изображена на рис. 6.4. Экстремальное положение двух линий низкотемпературного спектра имеет место при ориентации магнитного поля вдоль оси четвертого порядка. Когда магнитное поле направлено вдоль кристаллографического направления  $[111]$ , происходит наложение двух линий и спектр ЭПР представлен интенсивной линией симметричной формы с  $g$ -фактором, равным 2,051

(рис. 6.3, кривая 3). Симметричность формы линии при  $\mathbf{H} \parallel [111]$  указывает на усреднение физических факторов, определяющих неоднородное уширение линии при других ориентациях.

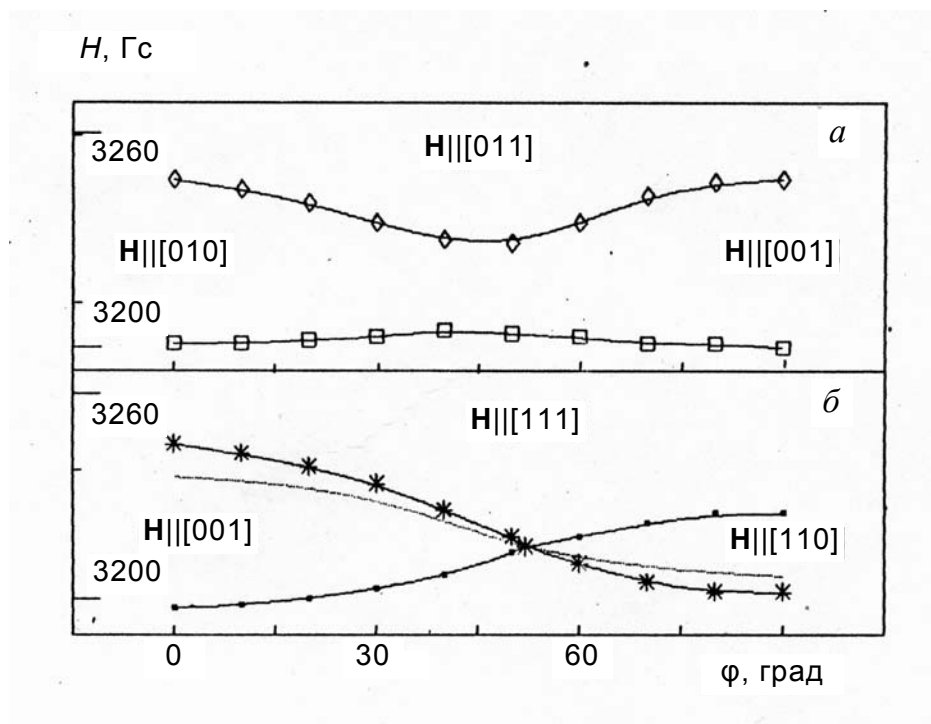


Рис. 6.4. Угловые зависимости спектра ЭПР  $\text{Ru}(\text{JT})$ -центров в монокристаллах  ${}^6\text{LiD}:\text{Ru}$  при вращении магнитного поля в плоскости (100) (а) и (110) (б)

При ориентации  $\mathbf{H} \parallel [111]$  разрешается сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР  $\text{Ru}(\text{JT})$ -центров, состоящая из шести линий малой интенсивности, расположенных симметрично относительно центральной линии. Сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием электрона  $\text{Ru}(\text{JT})$ -центра со спинами ядер  $I = 5/2$  нечетных изотопов  ${}^{99}\text{Ru}$  (распространенность 12,7 %) и  ${}^{101}\text{Ru}$  (17 %), обладающих примерно равными магнитными моментами. Измеренная константа СТС при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [111]$   $A_{111}$  равна 23 Гс. Центральная интенсивная линия принадлежит четным изотопам рутения (70,3 %), имеющим ядерный спин  $I = 0$ .

Обнаружение СТС в спектре  $\text{Ru}(\text{JT})$ -центров указывает, что в состав этих центров входит ион рутения в парамагнитном состоянии. Как будет показано ниже, состояние окисления парамагнитного иона рутения есть  $\text{Ru}^+$  с валентной конфигурацией  $4d^7$  в низкоспиновом состоянии.

При повышении температуры происходит существенное изменение спектра ЭПР  $\text{Ru}(JT)$ -центров: уменьшается интенсивность анизотропного низкотемпературного спектра и появляется изотропный спектр, состоящий из одиночной симметричной линии. Температурная трансформация анизотропного низкотемпературного спектра  $\text{Ru}(JT)$ -центров в новый изотропный спектр, представленный симметричной линией с  $g$ -фактором, равным  $g$ -фактору линии низкотемпературного спектра при ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel [111]$ , показана на рис. 6.5.

Температурная зависимость интенсивности нового изотропного спектра  $\text{Ru}(JT)$ -центров представлена на рис. 6.6. Уменьшение интенсивности изотропной линии при температуре выше 30 К происходит, вероятно, благодаря спин-решеточным релаксационным процессам, что подтверждается увеличением ширины линии (рис. 6.5, кривая 2).

Спектр ЭПР  $\text{Ru}(A)$ -центров представлен на рис. 6.7. При температуре 110 К удастся выделить спектр  $\text{Ru}(A)$ -центров в чистом виде, без наложения спектра  $\text{Ru}(JT)$ -центров. Результаты изучения угловой зависимости спектра ЭПР  $\text{Ru}(A)$ -центров при изменении ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (100) приведены на рис. 6.8. Наблюдаемый спектр возникает в результате наложения спектров трех магнитоэквивалентных центров, обладающих главными аксиальными осями симметрии, расположенными вдоль кристаллографических осей  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$ .  $\text{Ru}(A)$ -центры также образованы ионами  $\text{Ru}^+$  ( $4d^7$ -конфигурация, низкоспиновое состояние), что следует из наблюдения СТС, обусловленной взаимодействием с ядерными спинами  $I = 5/2$  нечетных изотопов рутения.

Изучение температурной зависимости спектра ЭПР  $\text{Ru}(A)$ -центров показало, что вид спектра и его анизотропия не изменяются. Изменению подвержена лишь интенсивность линий (рис. 6.6). Обнаружено, что нагрев кристаллов до комнатной температуры или облучение светом с длиной волны  $\lambda \geq 700$  нм приводит к исчезновению сигналов ЭПР обоих  $\text{Ru}(JT)$ -и  $\text{Ru}(A)$ -центров.



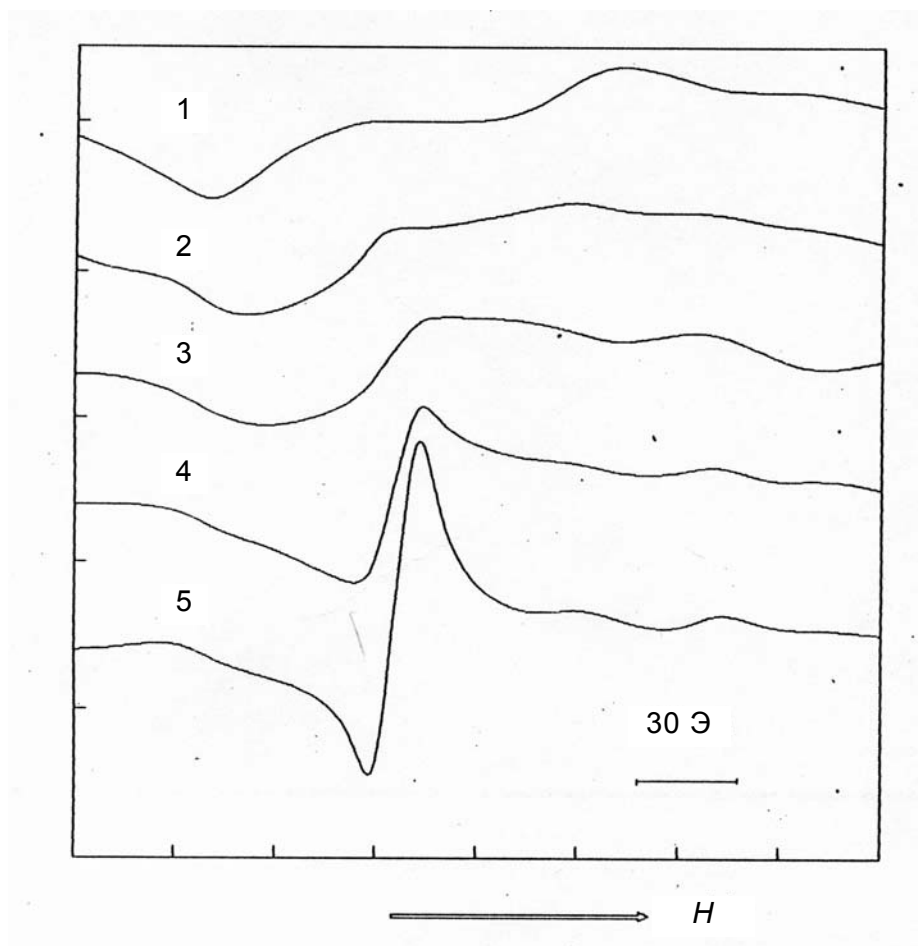


Рис. 6.5. Температурная трансформация спектра ЭПР  $\text{Ru}(\text{JT})$ -центров в монокристаллах  ${}^6\text{LiD}:\text{Ru}$ : 1 – 4,2; 2 – 8; 3 – 12,5; 4 – 20,5; 5 – 29,7 К

### 6.3. Эффект Яна–Теллера в легированных кристаллах LiH

Обращают на себя внимание следующие особенности анизотропного спектра ЭПР  $\text{Ru}(\text{JT})$ -центров:

- наличие двух линий асимметричной формы, характерной для поликристаллических образцов;
- почти симметричное расположение линий спектра относительно значения магнитного поля, соответствующего положению линии при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [111]$ ;
- наложение асимметричных линий спектра при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [111]$  с образованием интенсивной одиночной линии симметричной формы, что означает усреднение неоднородностей при данной ориентации;

– трансформация анизотропного спектра, состоящего из двух линий, в изотропную одиночную линию при повышении температуры.

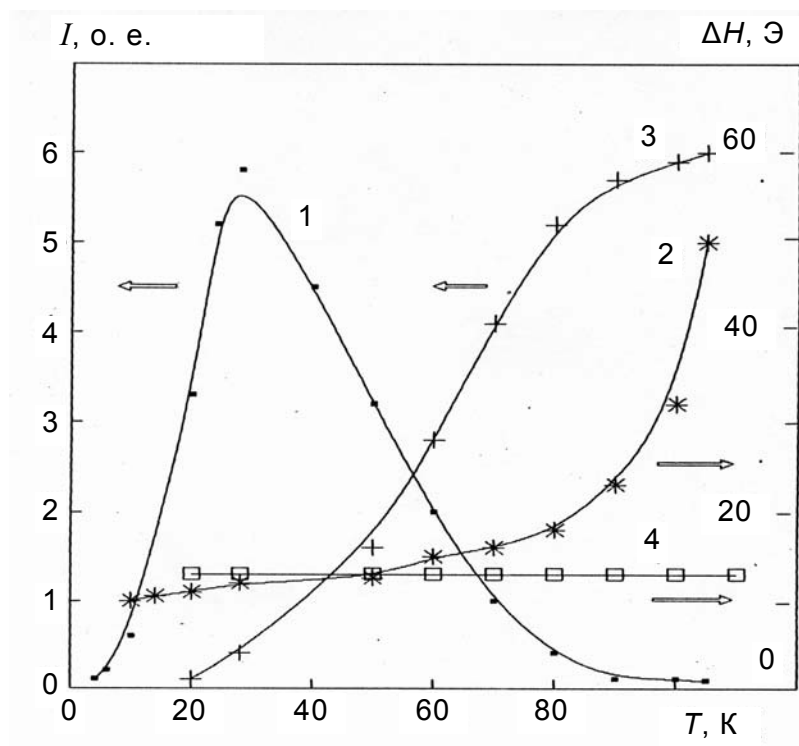


Рис. 6.6. Температурные зависимости интенсивностей и ширина линий ЭПР изотропного Ru(JT)–центра (1, 2) и аксиального Ru(A)–центра (3, 4) в монокристаллах  ${}^6\text{LiD}:\text{Ru}$

Подобные особенности присущи спектрам ЭПР систем с основным состоянием  ${}^2E_g$ , испытывающих динамический эффект Яна-Теллера [6.7 – 6.9]. На основании этого можно заключить, что Ru(JT)-центр представляет собой ион рутения в состоянии окисления  $\text{Ru}^+$ , расположенный в катионном узле кристаллической решетки LiH (LiD). Ионы  $\text{Ru}^+$  имеют внешнюю электронную оболочку  $4d^7$ , которая подвержена действию сильного кристаллического поля октаэдрической симметрии лигандов ионов  $\text{H}^-(\text{D}^-)$ . В сильном кристаллическом поле одноэлектронные состояния  $t_{2g}$  и  $e_g$   $4d$ -электронов иона рутения заполняются с образованием низкоспиновых состояний. Электронная конфигурация основного состояния иона  $\text{Ru}^+$  в низкоспиновом состоянии имеет вид  $(t_{2g})^6e_g$ , которой соответствует многоэлектронный  ${}^2E_g$ -терм.

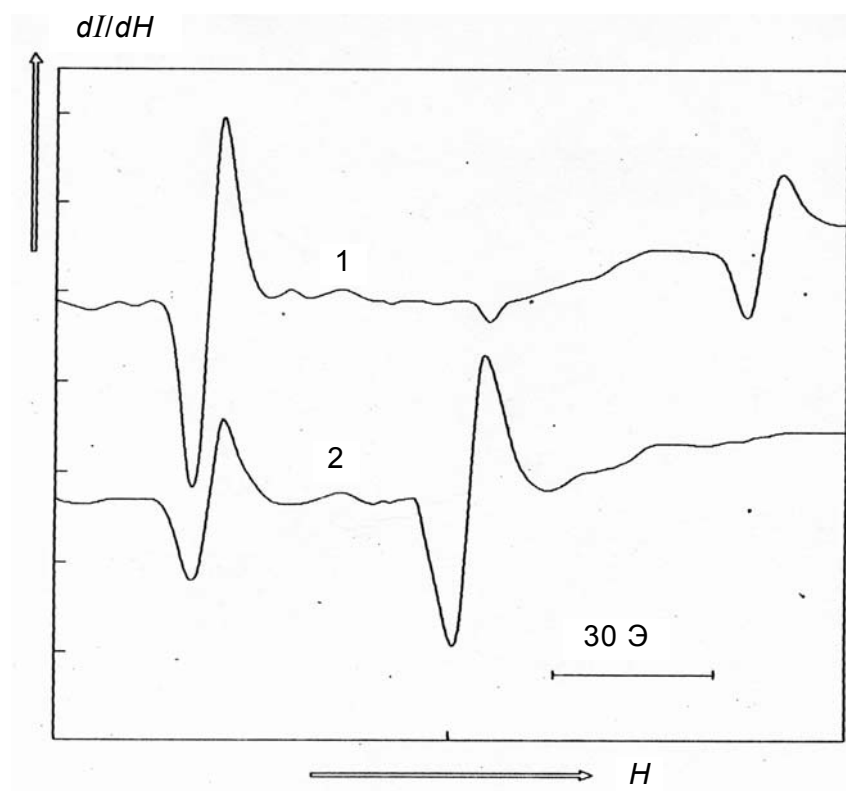


Рис. 6.7. Спектры ЭПР Ru(A)-центров в монокристаллах  ${}^6\text{LiD}:\text{Ru}$  при  $T = 100\text{ К}$ : 1 –  $\mathbf{H} \parallel [100]$ , 2 –  $\mathbf{H} \parallel [110]$

Известно, что существование орбитального  ${}^2E_g$  дублета в статическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии не разрешается теоремой Яна-Теллера [6.10]. В результате взаимодействия между основным орбитальным состоянием  ${}^2E_g$  и колебательными модами кластера, образованного ином  $\text{Ru}^+$  и его ближайшими соседями, ионами  $\text{H}^-(\text{D}^-)$ , посредством ян-теллеровской линейной связи и нелинейных взаимодействий образуются вибронное основное состояние  ${}^2E$  и возбужденные синглетные уровни  $A_1$  и  $A_2$  (см. рис. 6.9, б).

Случайное вырождение уровней  $A_1$  и  $A_2$  снимается нелинейными взаимодействиями [6.8, 6.11], энергетическое расстояние между нижним вибронным синглетом  $A_1$  (или  $A_2$ ) и основным вибронным дублетом  ${}^2E$  представляет собой меру туннельного расщепления  $3\Gamma$ .

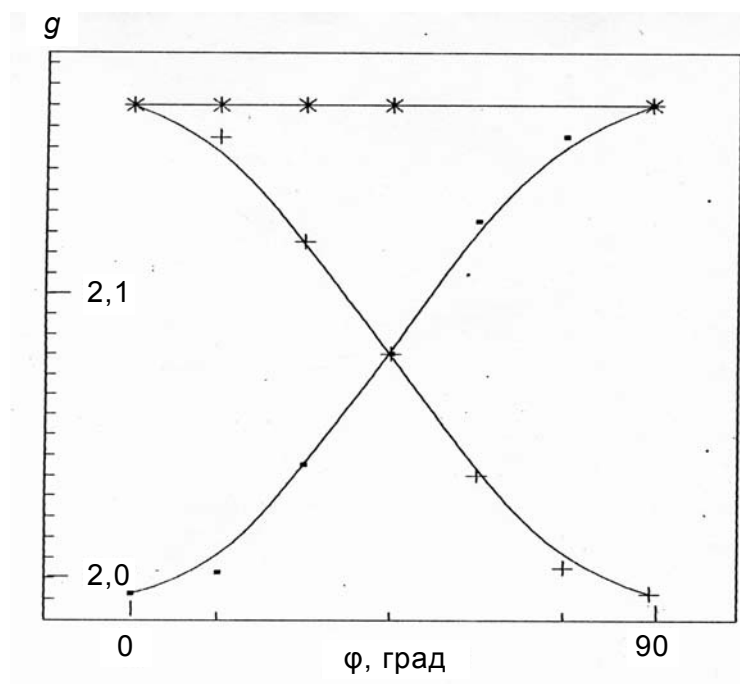


Рис. 6.8. Угловая зависимость спектра ЭПР Ru(A)–центров в монокристаллах  ${}^6\text{LiD}:\text{Ru}$

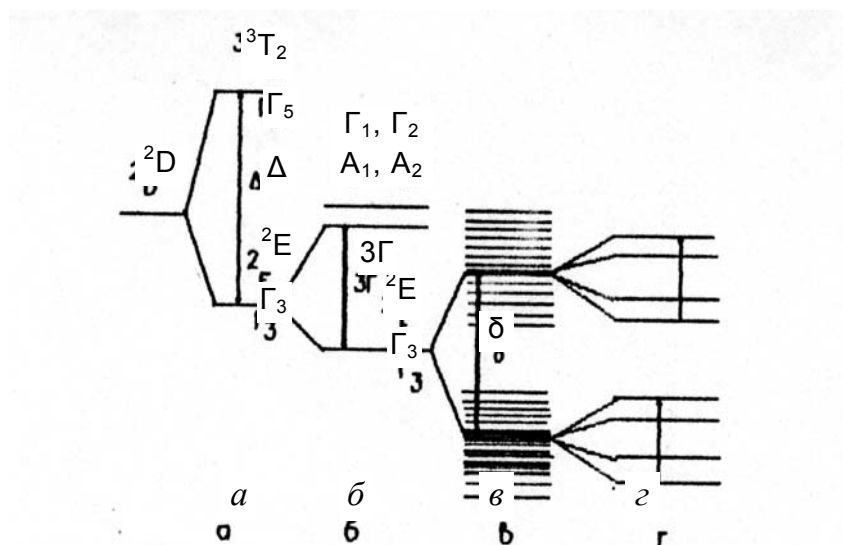


Рис. 6.9. Энергетическая структура Ru(JT)–центров в монокристаллах LiH и LiD: а – в сильном кристаллическом поле; б – с учетом вибронного взаимодействия; в – с учетом деформационного взаимодействия; г – с учетом зеемановского взаимодействия

При наличии ян-теллеровского взаимодействия основной вибронный дублет  ${}^2E$  очень чувствителен к наличию случайных деформаций.

ций в кристалле, и его вырождение снимается в результате взаимодействия с полем случайных деформаций.

Для описания спектра ЭПР ионов  $\text{Ru}^+$  ( $\text{Ru}(JR)$ –центров), испытывающих вибронное взаимодействие, взаимодействие с полями случайных деформаций и зеемановское взаимодействие (а также сверхтонкое взаимодействие, если это необходимо), можно применить эффективный гамильтониан трех состояний (основного дублетного состояния и ближайшего возбужденного синглетного состояния) [6.8, 6.10, 6.11]. В формализме эффективного гамильтониана трех состояний показано, что свойства спектра ЭПР систем с вибронным  $^2E$ –состоянием зависят от величины отношения  $\delta/3\Gamma$ , где  $\delta$ –средняя величина расщепления вибронного дублета случайными деформациями.

Отмеченные выше особенности спектра ЭПР  $\text{Ru}(JT)$ –центров типичны для низкотемпературного динамического эффекта *Яна-Теллера* в случае, когда туннельное расщепление значительно больше, чем взаимодействие со случайными деформациями и зеемановское взаимодействие. В этом случае спектр ЭПР при низкой температуре определяется только свойствами  $^2E$  вибронного состояния и взаимодействием со случайными локальными деформациями.

Применение эффективного гамильтониана трех состояний для описания данной ситуации дает следующее выражение для ЭПР переходов [6.8]:

$$h\nu = \left\{ g_1 \pm \frac{1}{2} qg_2 \left[ (3n^2 - 1) \cos \varphi + \sqrt{3} (l^2 - m^2) \sin \varphi \right] \right\} \beta H + A M_I, \quad (6.2)$$

где слагаемые  $\pm$  различают резонансные переходы в пределах двух кримерсовых дублетов, образованных в результате расщепления вибронного состояния  $^2E$  под действием поля случайных деформаций;  $l$ ,  $m$ ,  $n$  – направляющие косинусы внешнего магнитного поля относительно осей симметрии четвертого порядка (кристаллографических осей решетки гидрида лития);  $M_I$  – магнитное квантовое число оператора спина ядра рутения;  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия;  $\varphi$  – угол, изменяющийся в пределах от 0 до  $2\pi$  и учитывающий распределение компонент внутренних случайных деформаций для различных кристаллических узлов в кристалле. Именно случайные значения угла  $\varphi$  обуславли-

вают асимметричную форму линий ЭПР переходов, характерную для поликристаллических образцов.

Подгонка экспериментальной угловой зависимости спектра ЭПР  $\text{Ru}(JT)$ -центров к теоретической зависимости (6.2) показана на рис. 6.4. При значениях  $g_1 = 2,050$  и  $g_2 = 0,013$  низкополевая линия (при ориентациях  $\mathbf{H}$  с  $1 \geq n \geq 1/\sqrt{3}$ ) хорошо описывается теоретической зависимостью. Высокополевая линия (при ориентациях  $\mathbf{H}$  с  $1 \geq n \geq 1/\sqrt{3}$ ) сдвинута в область более высоких значений магнитного поля. Это означает, что состояние, ответственное за высокополевую линию ЭПР (при ориентациях  $\mathbf{H}$  с  $1 \geq n \geq 1/\sqrt{3}$ ), смешивается с ближайшим возбужденным вибронным синглетом.

Пользуясь результатами решения эффективного гамильтониана при разных соотношениях величин туннельного расщепления  $3\Gamma$ , деформационного расщепления  $\delta$  и зеемановского расщепления, можно определить тип возбужденного вибронного синглета ( $A_1$  или  $A_2$ ), смешивающегося с одним из крамерсовских дублетов вибронного состояния  ${}^2E$ , и величину отношения  $\delta/3\Gamma$ , определяющую характер эффекта Яна-Теллера [6.7, 6.9].

Поскольку для иона  $\text{Ru}^+$ , имеющего электронную конфигурацию  $4d^7$ , величина  $qg_2 > 0$ , то селективный сдвиг высокополевой компоненты спектра (при ориентации  $\mathbf{H}$  с  $1 \geq n \geq 1/\sqrt{3}$ ) в сторону более высоких магнитных полей определяет ближайшее возбужденное состояние как вибронный синглет  $A_1$ . Далее, сопоставляя экспериментальную угловую зависимость высокополевой линии, анизотропия которой определяется взаимодействием с возбужденным вибронным синглетом  $A_1$ , и расчетные угловые зависимости, представленные в работе [6.8], находим отношение  $\delta/3\Gamma = 0,13$ . Величина этого отношения для  $\text{Ru}(JT)$ -центров позволяет рассматривать данный случай как проявление «квазидинамического» эффекта Яна–Теллера, согласно классификации авторов [6.8].

Низкотемпературные спектры  $\text{Ru}(JT)$ -центров, отвечающие квазидинамическому пределу эффекта Яна–Теллера, надежно регистрируются в монокристаллах гидрида и дейтерида лития, выращенных в разное время, что говорит о хорошей воспроизводимости кристаллической структуры синтезированных образцов. Средняя величина случайных деформаций в синтезированных монокристаллах может быть

установлена из величины отношения  $\delta/3\Gamma$ , если известна величина туннельного расщепления.

Величина  $3\Gamma$  была оценена по температурной зависимости интенсивности изотропного спектра. Изотропный спектр чисто динамических и квазидинамических ян-теллеровских систем, образующийся при повышении температуры, возникает либо за счет термического заселения ближайшего возбужденного синглета, либо в результате увеличения скорости релаксационных переходов внутри вибронного дублета  ${}^2E$ .

Полагая, что для системы  $\text{LiH(D):Ru}$  возбужденный вибронный синглет  $A_1$  достаточно близко расположен к основному вибронному дублету  ${}^2E$ , что проявляется в селективном сдвиге одной из компонент спектра ЭПР и быстром росте интенсивности изотропного спектра в интервале температур 4,2 – 30 К (рис. 6.5, кривая 1), то разумно принять, что термическое заселение  $A_1$  уровня ответственно за изотропный спектр. Используя это допущение, можно описать зависимость интенсивности спектра выражением вида

$$S = S_0 \exp(-3\Gamma / kT). \quad (6.3)$$

На рис. 6.10 представлена зависимость  $\ln(S/S_0)$  от  $1/kT$ , показывающая, что выражение (6.3) удовлетворительно описывает температурное изменение интенсивности изотропного спектра. Вычисленное значение  $3\Gamma$  составляет  $24 \text{ см}^{-1}$ . Располагая значением  $3\Gamma$  и ранее определенным отношением  $\delta/3\Gamma$ , было найдено среднее значение величины расщепления случайными деформациями  $\delta = 4,8 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр ЭПР  $\text{Ru}(A)$ -центров описывается спин-гамильтонианом вида

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta H S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}I_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y) \quad (6.4)$$

с эффективным спином  $S = 1/2$  и спином ядра  $I = 5/2$  для нечетных изотопов рутения. Параметры спин-гамильтониана равны:  $g_{\perp} = 2,177$ ;  $A_{\perp} = 21,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $g_{\parallel} = 1,995$ ;  $A_{\parallel} = -9,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Главные оси симметрии  $g$ -тензора и  $A$ -тензора совпадают и направлены вдоль одного из кристаллографических направлений  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ .

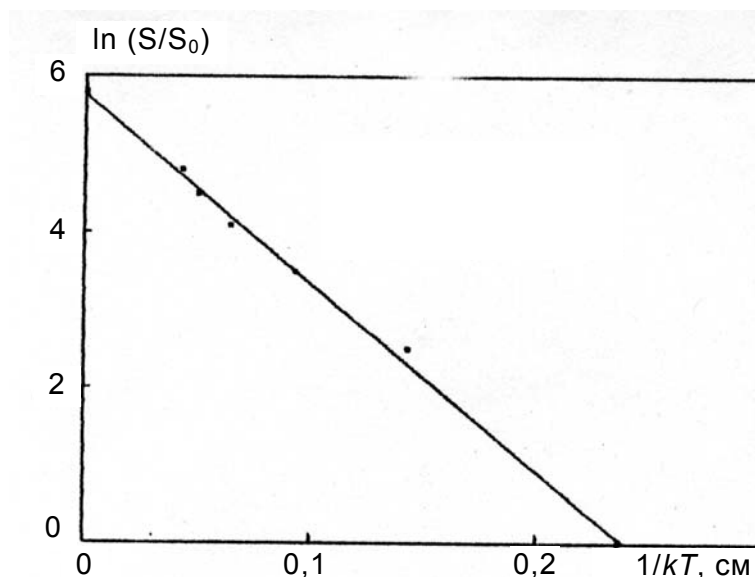


Рис. 6.10. Зависимость  $\ln(S/S_0)$  от величины  $1/kT$

Центры  $\text{Ru}(A)$  образованы ионами  $\text{Ru}^+$  (конфигурация  $4d^7$ , низкоспиновое состояние), расположенными в катионных узлах, по соседству с которыми находятся собственные дефекты кристаллической решетки, понижая локальную симметрию иона  $\text{Ru}^+$  до тетрагональной. В результате основное состояние  ${}^2E_g$  иона  $\text{Ru}^+$  расщепляется на два орбитальных синглета  ${}^2A_{1g}(4d_{3z^2-r^2})$  и  ${}^2B_{1g}(4d_{x^2-y^2})$ . Неспаренный электрон локализован на орбитали  ${}^2A_{1g}$ , так как компоненты  $g$ -тензора подчиняются условию  $g_{\perp} > g_{\parallel}$ , что отвечает статически растянутому вдоль оси  $z$  тетраэдру [6.10].

Таким образом, из данных ЭПР следует, что после облучения светом кристаллов  $\text{LiH(D):Ru}$  образуются ионы рутения в зарядовом состоянии  $\text{Ru}^+$ , причем часть из них находятся в узлах с чисто октаэдрической симметрией (ян-теллеровские  $\text{Ru}(JT)$ -центры), а другие ионы  $\text{Ru}^+$  имеют в ближайшем окружении собственный дефект (катионная или анионная вакансия), понижающая локальную симметрию до тетрагональной.

Поскольку в кристаллах  $\text{LiH(D):Ru}$  до оптического воздействия сигнал ЭПР отсутствует, то непарамагнитное состояние ионов рутения связано с зарядовым состоянием  $\text{Ru}^{2+}$ , обладающего низкоспиновой конфигурацией  $4d^6$  с заполненной оболочкой  $(t_{2g})^6$ . Тогда спектр оптического поглощения кристаллов  $\text{LiH(D):Ru}$ , представленный тремя полосами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , следует связывать с наличием ионов  $\text{Ru}^{2+}$ . Величина силы осцилляторов для этих полос показывает, что поглощение не может быть вызвано внутрицентровыми  $d-d$  переходами, для которых  $f \sim 10^{-4}$ .



Это значит, что более вероятным является отнесение полос поглощения  $A$ ,  $B$ ,  $C$  к переходам с переносом заряда, для которых сила осциллятора имеет величину порядка  $f \sim 10^{-2} - 1$ . В частности, полосу  $C$  можно объяснить переносом заряда типа лиганд – металл (ПЗЛМ), т.е. переносом заряда между ионом  $H^-(D^-)$  и металлическим ионом  $Ru^{2+}$ .

Энергия перехода ПЗЛМ полосы  $C$  может быть вычислена как [6.12]:

$$h\nu = I(L^-) - I(M^+) + \delta(M^{2+}) - \delta(M^+) + \alpha, \quad (6.5)$$

где  $I$  – ионизационные потенциалы (ИП);  $\delta(M^{2+})$  и  $\delta(M^+)$  – энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) исходного и конечного состояний перехода;  $\alpha$  – некоторая постоянная для данного кристалла-матрицы. Ионизационные потенциалы свободных ионов  $H^-$  и  $Ru^+$  равны соответственно 0,75 и 16,76 эВ [6.13]. Энергии стабилизации кристаллическим полем исходной  $d^6(Ru^{2+})$  и конечной  $d^7(Ru^+)$  конфигураций равны соответственно  $24Dq$  и  $18Dq$ , при этом величина  $Dq$  в гидриде лития составляет порядка 0,25 эВ. Величину  $\alpha$  можно рассматривать как эмпирическую, ее значение равно 17 эВ, чтобы теоретическое определение энергии перехода полосы  $C$  совпадало с ее экспериментальным значением. Величину  $\alpha$  можно грубо оценить, представляя переход электрона от  $H^-(D^-)$  к  $Ru^{2+}$  с помощью цикла, как это делается при выводе формулы Хильша–Поля для экситонов [6.14]. Оценка дает значение  $\alpha \sim 17,6$  эВ.

Полосы  $D$  и  $E$  связаны с примесными ионами рутения в зарядовом состоянии  $Ru^+$ . Их нельзя идентифицировать с переходами типа ПЗЛМ (перенос электрона от ближайшего гидридного иона к иону  $Ru^+$  с образованием  $Ru^0$ ). Различие первого и второго ионизационного потенциала рутения составляет 9,4 эВ, тогда расчет энергии перехода по соотношению (5.5) дает значение, существенно превышающее экспериментально наблюдаемое значение максимума полос поглощения  $D$  и  $E$ . Полоса  $D$  связана с образованием донорного экситона, у которого дырочный компонент локализован на ионе  $Ru^+$ , в результате чего ион  $Ru^+$  заряжается положительно относительно решетки, а электрон захватывается кулоновским полем этого заряда [6.36–6.38].

Первую линию полосы  $E$  можно отождествить с фотоионизационным переходом, когда электрон под действием кванта света перехо-

дит с иона  $\text{Ru}^+$  в зону проводимости. Тогда сумма энергий  $h\nu(C) + h\nu(E)$  равна 4,97 и 5,04 эВ для  $\text{LiH:Ru}$  и  $\text{LiD:Ru}$ , соответственно, что хорошо совпадает с энергией, соответствующей ширине запрещенной зоны  $E_g$  для  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$  [6.15] (рис. 6.11). Полосу  $G$  можно приписать центрам захвата, образующимся при захвате дырок или электронов на имеющихся в кристалле ловушках.

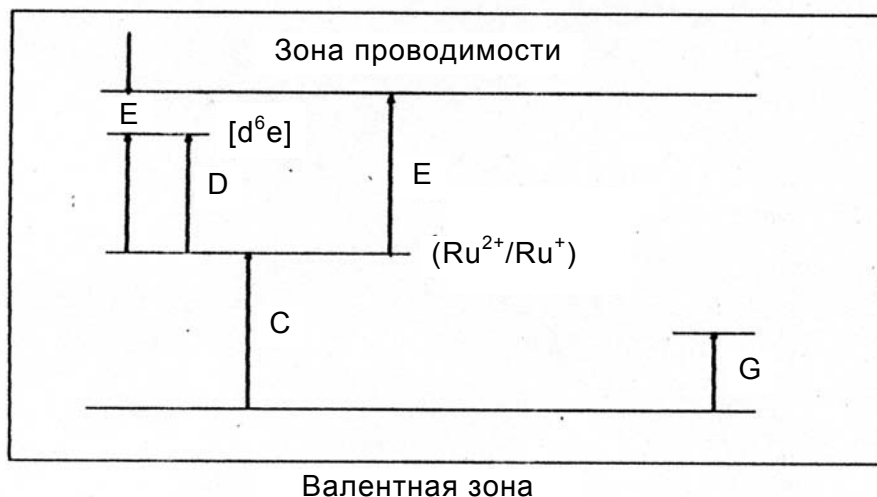


Рис. 6.11. Энергетическая диаграмма электронных переходов, связанных с фотостимулированными процессами в  $\text{LiH(D):Ru}$  кристаллах

Данные ЭП согласуются с оптическими процессами, обусловленными переходами ПЗЛМ. В результате такого зарядового переноса валентное состояние иона  $\text{Ru}^{2+}$  меняется на  $\text{Ru}^+$ . После миграции дырки, образующейся вблизи иона  $\text{Ru}^+$ , в валентную зону и последующего ее захвата дырочными ловушками симметрия окружения ионов  $\text{Ru}^+$ , ответственных за парамагнитное поглощение, становится кубической. Эти ионы отвечают за ян–теллеровские  $\text{Ru}(JT)$ –центры.

Образование парамагнитных центров рутения  $\text{Ru}(A)$ , обладающих тетрагональной локальной симметрией, объясняется существованием в исходном состоянии примесных центров рутения, образованных ассоциацией ионов замещения  $\text{Ru}^{2+}$  и дополнительного дефекта решетки, обеспечивающего зарядовую компенсацию и локальную тетрагональную симметрию. Наличие таких сложных дефектов в ионных кристаллах обычно придает им фотохромные свойства [6.7]. Обнаружение

фотостимулированных процессов в кристаллах LiH(D):Ru подтверждает эту закономерность. Сложные дефекты в кристаллах LiH(D):Ru состоят из ионов замещения  $\text{Ru}^{2+}$  и ассоциированной анионной вакансии  $v_a^+$  на ближайшем анионном узле, захватившей два электрона для обеспечения локальной электронейтральности.

Основное состояние дефекта  $[\text{Ru}^{2+}V_a^+2e^-]$  диамагнитно. Фотоионизация этого дефекта обуславливает полосу поглощения, которая перекрывается с полосой  $C$  и приводит к образованию парамагнитного центра  $[\text{Ru}^{2+}V_a^+e^-]$ . Последний можно рассматривать как ион рутения в зарядовом состоянии  $\text{Ru}^+$  в катионном узле и анионную вакансию  $V_a^+$  на ближайшем анионном узле. Локальная симметрия иона  $\text{Ru}^+$  ( $4d^7$ -конфигурация, низкоспиновое состояние,  $^2A_{2g}$ -терм) является тетрагональной и спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом (6.4). Таким образом, ионизированный дефект  $[\text{Ru}^{2+}V_a^+e^-]$  соответствует Ru(A)-центру. Образующиеся при фотоионизации электроны локализуются на дефектах решетки, часть из них может захватываться ионами  $\text{Ru}^{2+}$ , расположенными на катионных узлах в октаэдрическом окружении, с образованием парамагнитных ионов рутения  $\text{Ru}^+$  ( $4d^7$ -конфигурация, низкоспиновое состояние,  $^2E_g$ -терм), которые отвечают за ян-теллеровские Ru(JT)-центры.

На рис. 6.10 приведена энергетическая диаграмма, которая описывает электронные переходы, вызывающие фотостимулированные процессы в кристаллах LiH(D):Ru, содержащих фотохромные центры  $[\text{Ru}^{2+}V_a^+2e^-]$  и ионы замещения  $\text{Ru}^{2+}$  в узлах с кубической симметрией. На этой диаграмме полоса  $G$  связывается с электронной ловушкой.

Таким образом, в кристаллах LiH(D), легированных ионами переходных металлов  $4d$ -группы, в частности, ионами Ru, создаются парамагнитные центры. С применением методов абсорбционной и ЭПР-спектроскопии установлена атомная и электронная структура примесных центров, образованных ионами  $\text{Ru}^+$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ . Идентифицированы локальные состояния этих ионов, определено энергетическое положение локальных уровней этих ионов относительно краев энергетических зон кристалла. Интенсивные полосы в спектрах оптического поглощения в кристаллах LiH(D):Ru вызваны переходами с переносом заряда типа лиганд – металл. Для ионов  $\text{Ru}^+$  ( $4d^7$ -конфигурация, низкоспиновое со-

стояние), обладающих малой величиной спин-орбитального взаимодействия ( $900\text{ см}^{-1}$ ), наблюдается квазидинамический эффект *Яна–Теллера*.

#### 6.4. Оптическое поглощение и ЭПР кристаллов LiH(D)-Rh

Содержание родия в исследуемых кристаллах составляло 0.05 мас.%. Примесь родия придавала кристаллам желто-коричневую окраску, интенсивность которой зависела от концентрации родия. На рис. 6.12 (кривая 1) изображен спектр оптического поглощения монокристаллов  ${}^7\text{LiD-Rh}$  в исходном состоянии (спектр поглощения монокристаллов  ${}^7\text{LiH-Rh}$  имеет аналогичный вид). Наиболее интенсивная полоса, наличие которой придает этим кристаллам характерную желтую окраску, имеет максимум поглощения в области  $24000\text{ см}^{-1}$  и полуширину  $3000\text{ см}^{-1}$  [6.17–6.21, 6.26–6.28, 6.33, 6.35].

Интенсивность полосы практически одинакова при температурах 77 и 300 K, но при 77 K на ее низкоэнергетическом участке проявляется колебательная структура (рис.6.13). В видимой области спектра можно наблюдать еще, по крайней мере, три бесструктурные полосы меньшей интенсивности. Максимумы поглощения при  $T=77\text{ K}$  в дейтериде лития наблюдаются при  $22100$ ,  $20300$  и  $17300\text{ см}^{-1}$  (в гидриде лития максимумы полос смещаются на  $300\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших энергий). При  $T=300\text{ K}$  по сравнению с  $T=77\text{ K}$  полосы уменьшаются по интенсивности и сдвигаются к меньшим энергиям. Их относительная интенсивность заметно варьируется от образца к образцу, что указывает на принадлежность к различным центрам окраски.

Еще одна полоса поглощения наблюдается в ближней ИК–области ( $12000\sim\text{см}^{-1}$ ). Ее особенностью является богатая колебательная структура при 77 K (рис. 6.15).

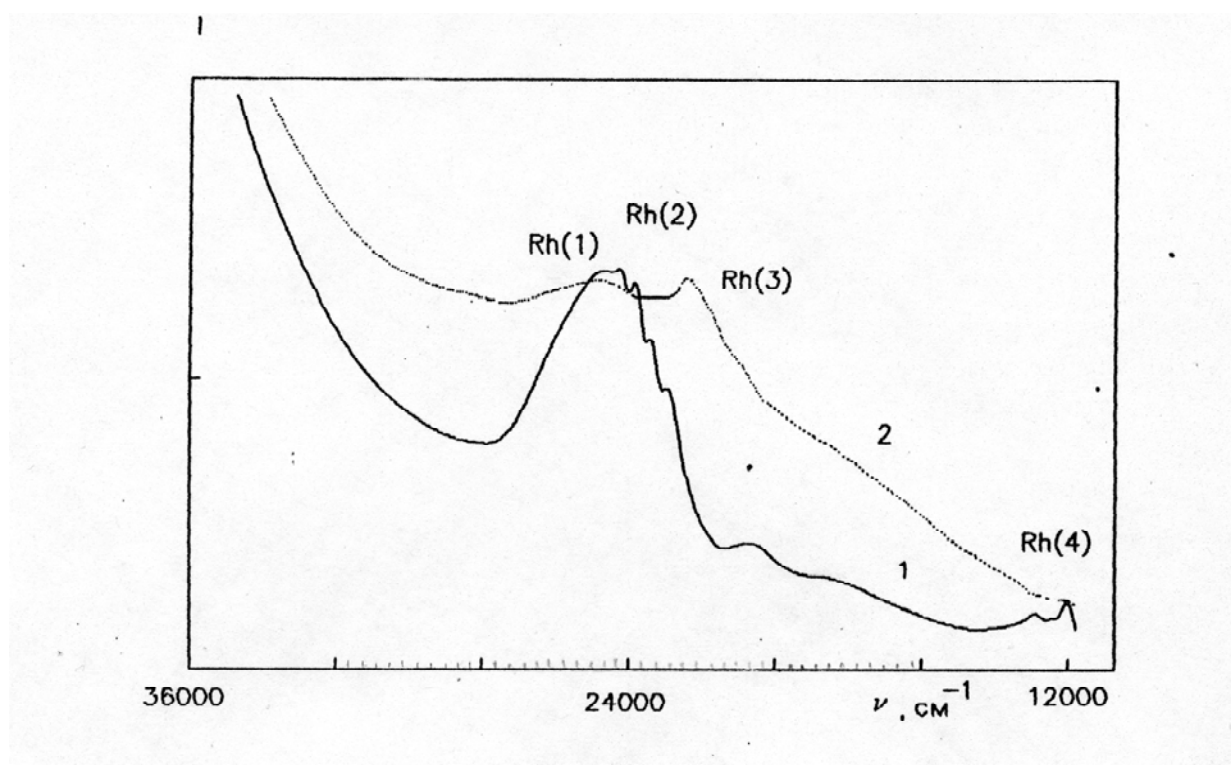


Рис. 6.12. Спектры оптического поглощения монокристаллов  ${}^7\text{LiD-Rh}$  при температуре 77 К: 1 – исходный, 2 – после облучения 2.5 часа УФ- светом

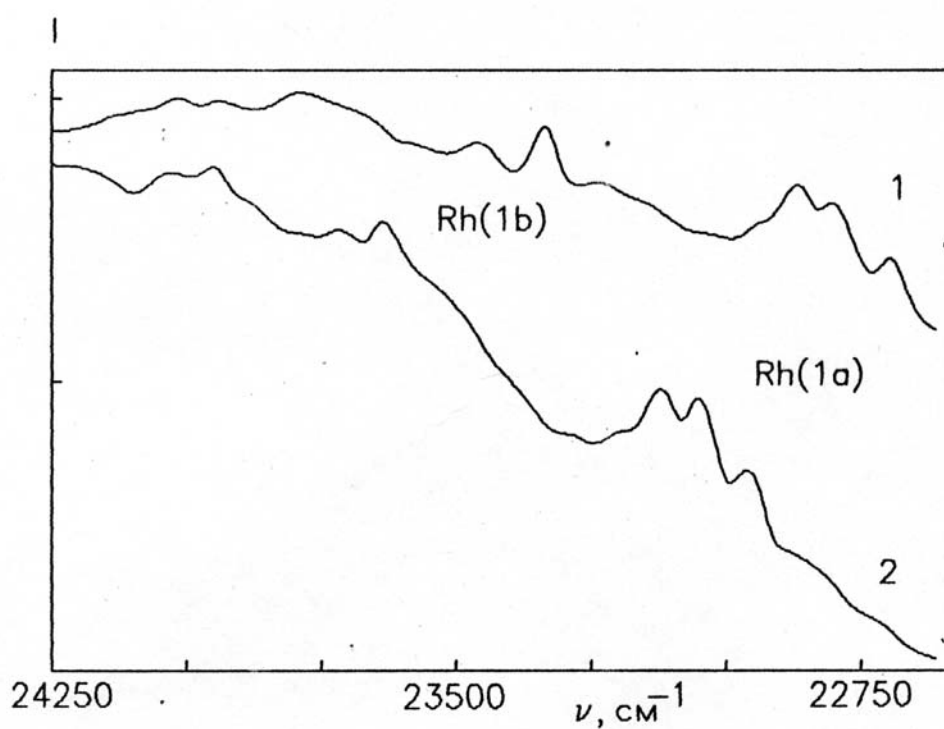


Рис. 6.13. Структура полосы Rh(1) в спектрах оптического поглощения монокристаллов  ${}^6\text{LiH-Rh(1)}$  и  ${}^6\text{LiD-Rh(2)}$  при температуре 77 К

В табл. 6.2 и 6.3 приведены волновые числа и интерпретация наиболее четко выраженных пиков в спектрах оптического поглощения кристаллов LiH(D)–Rh. Для полноты в таблицу включены данные по полосе, обозначенной Rh(2), которая в спектрах поглощения исходных кристаллов практически не проявляется, а возникает при облучении образцов УФ–светом (см. рис. 6.12, кривая 2).

Таблица 6.2.

Положение пиков оптического поглощения LiH – Rh  
различного изотопного состава при  $T=77\text{ K}$

| Обозн.<br>поло-<br>сы | $\nu_H, \nu_D$ и $\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ |                                                           |                      |                                                          | $\frac{\Delta\nu(\text{H})}{\Delta\nu(\text{D})}$ | $\nu_D - \nu_H$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | Интер-<br>прета-<br>ция                                                                   |
|-----------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       | $^7\text{LiH}$                               |                                                           | $^7\text{LiD}$       |                                                          |                                                   |                                       |                                                                                           |
| Rh(1a)                | 22700±4                                      | 78±4<br>1240±4                                            | 22972±4              | 78±4<br>905±4                                            | 1.00<br>1.37                                      | 272                                   | БФЛ<br>ЛК<br>ЛК                                                                           |
| Rh(1b)                | 23344±4                                      | 120±10<br>1160±4                                          | 23632±4              | 850±4                                                    | 1.36                                              | 288                                   | БФЛ<br>ЛК<br>ЛК                                                                           |
| Rh(2)                 | 20320±10<br>20680±10                         |                                                           | 20560±10<br>20960±10 |                                                          |                                                   | 240<br>280                            | БФЛ<br>БФЛ                                                                                |
| Rh(3)                 | 19950±10                                     |                                                           | 20200±50             |                                                          |                                                   | 250                                   |                                                                                           |
| Rh(4)                 | 17736±4                                      | 310±20<br>400±4<br>720±20<br>820±10<br>1020±10<br>1520±10 | 11848±4              | 310±20<br>400±4<br>520±10<br>590±10<br>740±10<br>1110±10 | 1.00<br>1.00<br>1.38<br>1.39<br>1.38<br>1.37      | 112                                   | БФЛ<br><i>TA(X)</i><br><i>LA(X)</i><br><i>TO(X)</i><br><i>TO(X)</i><br><i>LO(X)</i><br>ЛК |

Для идентификации сложной полосы с максимумом около  $24000\text{ см}^{-1}$ , обозначенной Rh(1), сделана оценка силы осциллятора электронного перехода. Используя формулу Смакулы и зная содержание родия в образцах из данных спектрального анализа, было получено, что величина силы осциллятора  $f$  заведомо больше  $10^{-2}$ , т.е. является слишком большой для запрещенных  $d-d$  переходов. Отнесение сложной полосы Rh(1) к разрешенным электродипольным переходам подтверждается независимостью ее интенсивности от температуры. По–видимому, полоса Rh(1) обусловлена элек-

тронными переходами с переносом заряда, разрешенными по четности, спину и орбитальной симметрии.

Таблица 6.3.

Положение пиков оптического поглощения LiH – Rh  
различного изотопного состава при 77 К

| Обозн.<br>полосы | $\nu_H, \nu_D$ и $\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ |                                                           |                      |                                                          | $\frac{\Delta\nu(H)}{\Delta\nu(D)}$          | $\nu_D - \nu_H$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | Интер-<br>претация                                                                        |
|------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  | ${}^6\text{LiH}$                             |                                                           | ${}^6\text{LiD}$     |                                                          |                                              |                                       |                                                                                           |
| Rh(1a)           | 22688±4                                      | 78±4<br>1240±4                                            | 22952±4              | 78±4<br>905±4                                            | 1.00<br>1.37                                 | 264                                   | БФЛ<br>ЛК<br>ЛК                                                                           |
| Rh(1b)           | 23332±4                                      | 120±10<br>1160±4                                          | 23612±4              | 850±4                                                    | 1.36                                         | 280                                   | БФЛ<br>ЛК<br>ЛК                                                                           |
| Rh(2)            | 20320±10<br>20680±10                         |                                                           | 20560±10<br>20960±10 |                                                          |                                              | 240<br>280                            | БФЛ<br>БФЛ                                                                                |
| Rh(3)            | 19950±10                                     |                                                           | 20200±50             |                                                          |                                              | 250                                   |                                                                                           |
| Rh(4)            | 17732±4                                      | 330±20<br>424±4<br>720±20<br>820±10<br>1020±10<br>1520±10 | 11840±4              | 330±20<br>428±4<br>520±10<br>590±10<br>750±10<br>1110±10 | 1.00<br>1.00<br>1.38<br>1.39<br>1.36<br>1.37 | 108                                   | БФЛ<br><i>TA(X)</i><br><i>LA(X)</i><br><i>TO(X)</i><br><i>TO(X)</i><br><i>LO(X)</i><br>ЛК |

На рис. 6.13 показана структура полосы Rh(1) при  $T = 77$  К. Обращает на себя внимание группа из четырех линий, разделенных равными интервалами  $76\text{-}80\text{ см}^{-1}$ . Причем величина интервала не зависит от изотопного состава кристалла-матрицы. Относительная интенсивность линий строго постоянна во всех образцах, что позволяет отнести всю группу линий к одному центру окраски Rh(1a).

Полуширина линий, определенная без учета взаимного наложения, возрастает от  $20\text{ см}^{-1}$  у первой (самой низкоэнергетичной) до  $40\text{ см}^{-1}$  у третьей линии. Полуширину четвертой линии не позволяет определить ее малая интенсивность. Вероятно, минимальная ширина линий ограничивает-

ся неоднородным уширением за счет случайных деформаций и внутренних электрических полей в кристалле.

Можно предположить, что первая линия является бесфононной, а три остальные представляют собой прогрессию по псевдолокальному (резонансному) колебанию с энергией кванта  $78 \text{ см}^{-1}$ . Обычно такие колебания проявляются в области частот, где плотность фононных состояний решетки мала, как в данном случае.

Оценка частоты псевдолокального колебания в рамках модели, пренебрегающей изменением силовых постоянных межионного взаимодействия при замене иона основной решетки примесным, может быть сделана по формуле [6.39]:

$$\nu = \nu_D \sqrt{\frac{m}{3M}}, \quad (6.6)$$

где  $\nu_D$  – дебаевская частота,  $m$  – масса замещаемого иона кристалла-матрицы,  $M$  – масса примесного (более тяжелого) иона. Полученные величины достаточно близки к наблюдаемому значению  $78 \text{ см}^{-1}$ .

Распределение интенсивности в серии линий при взаимодействии с одним нормальным колебанием частоты  $\nu$  описывается выражением [6.40]:

$$W_p = \exp\left[p \frac{h\nu}{2kT} - S \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)\right] \times I_p\left[S \cosh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)\right], \quad (6.7)$$

где  $p$  – разница между числом рождающихся и уничтожающихся квантов нормального осциллятора при переходе,  $S$  – фактор Хуанга-Риса, определяющий стоковые потери осциллятора в единицах  $h\nu$ ,  $I_p$  – функция Бесселя мнимого аргумента.

Бесфононной линии отвечает  $p = 0$ , однофононной –  $p = 1$  и т.д.

Учитывая, что  $h\nu = 78 \text{ см}^{-1}$ ,  $kT = 54 \text{ см}^{-1}$ , было найдено, что при значении  $S = 1.75$  формула (5.8) дает распределение интенсивностей  $W_0 = 0.16$ ,  $W_1 = 0.24$ ,  $W_2 = 0.23$ ,  $W_3 = 0.16$ , наиболее близкое к экспериментальному. Данное значение фактора  $S$  является промежуточным между предельными случаями слабой ( $S < 1$ ) и сильной ( $S > 6$ ) связи с колебаниями.

В спектре поглощения, изображенном на рис. 6.13, присутствует еще одна группа, по крайней мере, из трех линий с интервалом около  $80 \text{ см}^{-1}$ . Ее отделяет от первой группы энергия  $1240 \text{ см}^{-1}$  в гидриде лития и  $905 \text{ см}^{-1}$  в дейтериде лития. Наличие этой группы линий можно объясняется возбуж-



дением при электронном переходе локального колебания, энергия которого лежит вне фононного спектра идеальной решетки. Соотношение энергий в гидриде и дейтериде лития 1240/905, близкое к  $\sqrt{2}$ , указывает на преимущественное участие в локальных колебаниях ионов водорода (дейтерия).

В спектре наблюдаются также другие пики, примерно соответствующие акустической и оптической ветвям фононного спектра. Однако они плохо разрешены, что затрудняет определение частоты. Известно, что чем активнее примесный дефект участвует в локальных колебаниях, тем меньше он участвует в кристаллических [6.39]. Поэтому можно утверждать, что центр окраски Rh(1a) взаимодействует с локальными колебаниями более сильно, чем с кристаллическими, а это, в свою очередь, свидетельствует о значительном искажении окружающей решетки.

На рис. 6.13 видна узкая линия, отвечающая энергии  $23332 \text{ см}^{-1}$  в  $^6\text{LiH}$ . Она относится к другому центру окраски – Rh(1b), так как ее интенсивность относительно линий Rh(1a) может сильно изменяться. С этой линией связаны фононные повторения, обусловленные не менее, чем двумя локальными колебаниями (см. таблицу). Сходство бесфононных линий Rh(1a) и Rh(1b) в полуширине, изотопических сдвигах, частотах локальных колебаний и близость по энергии позволяет предположить, что имеются два несколько отличающихся, но сходных между собой по строению и свойствам центра окраски, что подтверждается согласованностью их поведения при фото- и термовоздействиях.

На рис. 6.14 представлена инфракрасная полоса поглощения Rh(4). При 77 К в ней проявляются БФЛ, на которую приходится около 0.2 интегральной интенсивности полосы. Большая относительная интенсивность БФЛ указывает на довольно слабое взаимодействие электронного перехода с фононами, а значит – на большой радиус центра окраски. Необычной особенностью является то, что в дейтериде лития БФЛ примерно вдвое уже, чем в гидриде лития: ее полуширина составляет 35 и  $65 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Зависимости полуширины БФЛ от изотопного состава лития не отмечено.

На рис. 6.14 изображены также функции плотности фононных состояний LiH и LiD [6.41], причем положения линий приняты за ноль по шкале энергий. Видно, что колебательные крылья полос поглощения обнаруживают хорошее согласие с этими функциями и имеют в основном однофононный характер. Колебательным пикам могут быть поставлены в соответствие расчетные энергии фононов в критических точках X и L на границе зоны

Бриллюэна с точностью до нескольких процентов. Это означает, что электрон–фононное взаимодействие и искажение решетки не приводит к заметному возмущению фононного спектра по сравнению с идеальной решеткой. Можно предполагать, что вблизи рассматриваемого дефекта изменение силовых постоянных незначительно, что согласуется с его большим радиусом.

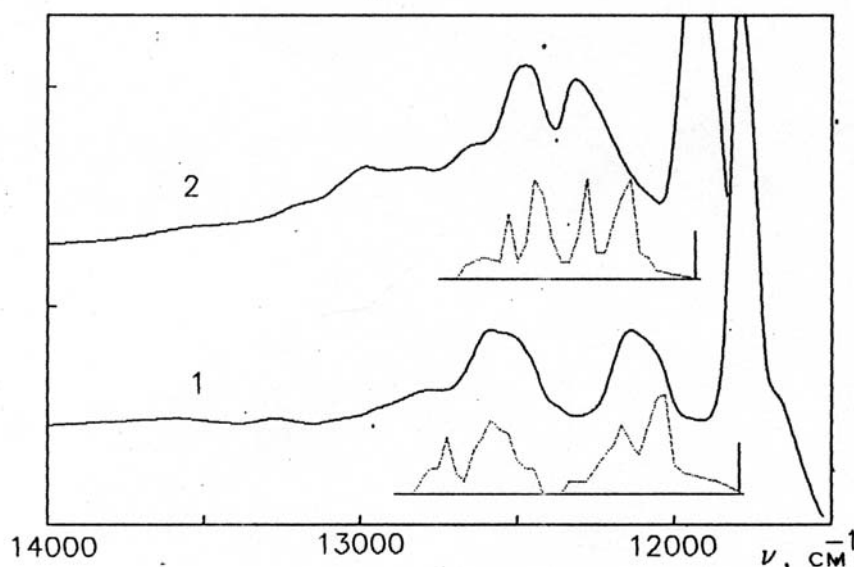


Рис. 6.14. Полоса Rh(4) в спектрах оптического поглощения монокристаллов  $^7\text{LiH-Rh}$  (1) и  $^7\text{LiD-Rh}$  (2) при температуре 77 К (пунктир – соответствующие функции плотности фононных состояний)

С другой стороны, известно, что для точечного дефекта с центром симметрии в узле решетки и при участии невырожденных состояний в электронном переходе правила отбора по симметрии разрешают взаимодействие только с полносимметричными  $A_{1g}$  колебаниями [6.40]. В этом случае в спектре должна была бы проявляться симметризованная локальная плотность состояний для колебаний типа  $A_{1g}$ . В действительности имеет место корреляция колебательного крыла с полной функцией плотности фононных состояний, что указывает на невысокую симметрию центров Rh(4).

Пик в колебательном крыле центра Rh(4), удаленный от БФЛ на  $1520\text{ см}^{-1}$  в LiH и на  $1110\text{ см}^{-1}$  в LiD, можно объяснить возбуждением локального колебания, в котором участвуют преимущественно анионы (на том основании, что  $1520/1110 \sim \sqrt{2}$ ). Энергия локального колебания близка к диапазону  $1600\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ , характерному для валентных колебаний связи металл-водород [6.6], поэтому оно представляет собой валентное (полно-

симметричное) колебание гидридных лигандов, окружающих примесный ион.

Отметим наличие пиков в антистоксовой области полосы Rh(4), отстоящих от БФЛ на  $170\text{ см}^{-1}$  в LiH и на 110, 170,  $230\text{ см}^{-1}$  в LiD. Природа этих пиков не ясна.

Для полос поглощения Rh(1a), Rh(1b) и Rh(4) относительный изотопический сдвиг бесфононных линий  $\Delta\nu/\nu$  при переходе от  ${}^6\text{LiD}$  к  ${}^6\text{LiH}$  или от  ${}^7\text{LiD}$  к  ${}^7\text{LiH}$  составляет от 0.009 до 0.012. Эта величина в 2.5 – 3 раза превышает по модулю соответствующее изменение параметра решетки  $\Delta a/a = 0.004$  [6.44]. Наличие при 77 К хорошо разрешенных и узких бесфононных линий в полосах Rh(1a), Rh(1b) и Rh(4) позволяет анализировать изотопический сдвиг не только при замене водорода на дейтерий в кристаллической матрице, но и при замене изотопов лития, когда сдвиг не превышает  $20\text{ см}^{-1}$ .

Из таблиц видно, что энергия любой из трех указанных БФЛ возрастает в ряду  ${}^6\text{LiH}$ ,  ${}^7\text{LiH}$ ,  ${}^6\text{LiD}$  и  ${}^7\text{LiD}$ . Легко убедиться, что этот ряд отражает также убывание параметра решетки или возрастание приведенной массы  $\mu$ .

Как показано в [6.42], имеется зависимость параметра решетки  $a$  гидрида лития различного изотопного состава от приведенной массы:

$$a = A\mu^{-1/2} + B, \quad (6.8)$$

где коэффициенты  $A$  и  $B$  зависят от температуры. Из-за недостаточности экспериментальных данных для параметра решетки в кристаллах состава  ${}^6\text{LiH(D)}$  удобнее искать связь между относительным изотопическим сдвигом бесфононных линий и приведенной массой, которая может быть рассчитана с высокой точностью. Оказалось, что такая связь может быть выражена соотношением

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = K(\Delta\mu^{-1/2})/\mu^{-1/2}, \quad (6.9)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности.

Существует всего четыре варианта изотопических замещений в исследуемой кристаллической матрице:  ${}^6\text{LiH} \rightarrow {}^6\text{LiD}$ ,  ${}^6\text{LiH} \rightarrow {}^7\text{LiH}$ ,  ${}^6\text{LiD} \rightarrow {}^7\text{LiD}$ ,  ${}^7\text{LiH} \rightarrow {}^7\text{LiD}$ . Для каждого из них могут быть найдены величины  $\Delta\nu$  и  $\Delta\mu^{-1/2}$  и рассчитан коэффициент  $K$ . Нами обнаружено, что для бесфононных ли-

ний Rh(1a) значения  $K$ , отвечающие различным вариантам изотопических замещений, находятся в интервале от 0.042 до 0.051, для Rh(1b) – от 0.043 до 0.049, для Rh(4) – от 0.033 до 0.038.

То, что для одного центра окраски различным изотопическим замещениям соответствуют близкие значения  $K$ , позволяет считать, что соотношение (5.10) отражает реально существующую закономерность: изотопический сдвиг бесфононных линий определяется изменением приведенной массы и, следовательно, изменением параметра решетки, т.е. имеет преимущественно статический характер.

#### 6.4.1. ЭПР кристаллов $\text{LiH(D)}\text{-Rh}$

Исследовались образцы изотопического состава  ${}^6\text{LiD}$ ,  ${}^6\text{LiD}$ ,  ${}^7\text{LiH}$ ,  ${}^7\text{LiD}$ , что позволило детально изучить суперсверхтонкую структуру (ССТС) спектров ЭПР и уточнить атомную структуру примесных центров родия, обнаруженных ранее в кристаллах гидрида и дейтерида лития с природным содержанием изотопов лития [6.4, 6.5].

В выращенных кристаллах ЭПР отсутствовал. После облучения УФ светом в кристаллах возникали три парамагнитных центра. Два парамагнитных центра, обозначенные Rh(A) и Rh(O), аналогичны центрам, отождествляемым авторами [6.4, 6.5] с ионами замещения  $\text{Rh}^{2+}$ , находящимися в полях аксиальной и орторомбической симметрии, соответственно. Третий парамагнитный центр принадлежит  $F$ -центрам, стабилизированным примесными ионами [6.21, 6.26, 6.29–6.31, 6.33, 6.35].

Изучение условий создания Rh(A) и Rh(O)-центров показало:

а) облучение УФ светом при температуре 77 К приводит к образованию только Rh(A)-центров, тогда как облучение при комнатной температуре создает Rh(A) и Rh(O)-центры;

б) освещение образцов, содержащих Rh(A) и Rh(O)-центры, ИК светом в диапазоне  $11000 - 14000 \text{ см}^{-1}$  при температуре 77 К приводит к полному разрушению Rh(A)-центров, при этом концентрация Rh(O)-центров не изменяется.

Спектр ЭПР Rh(A)-центров в кристалле  ${}^6\text{LiH}$  после облучения УФ светом при 77 К, наблюдаемый при ориентации внешнего магнитного поля вдоль направления  $[100]$ , показан на рис. 6.15 (2). Спектр принадлежит трем подобным центрам, каждый из которых обладает тетрагональной симметри-

ей с осями, совпадающими с различными кристаллографическими направлениями типа  $[100]$  в кубическом кристалле  $\text{LiH}$ .

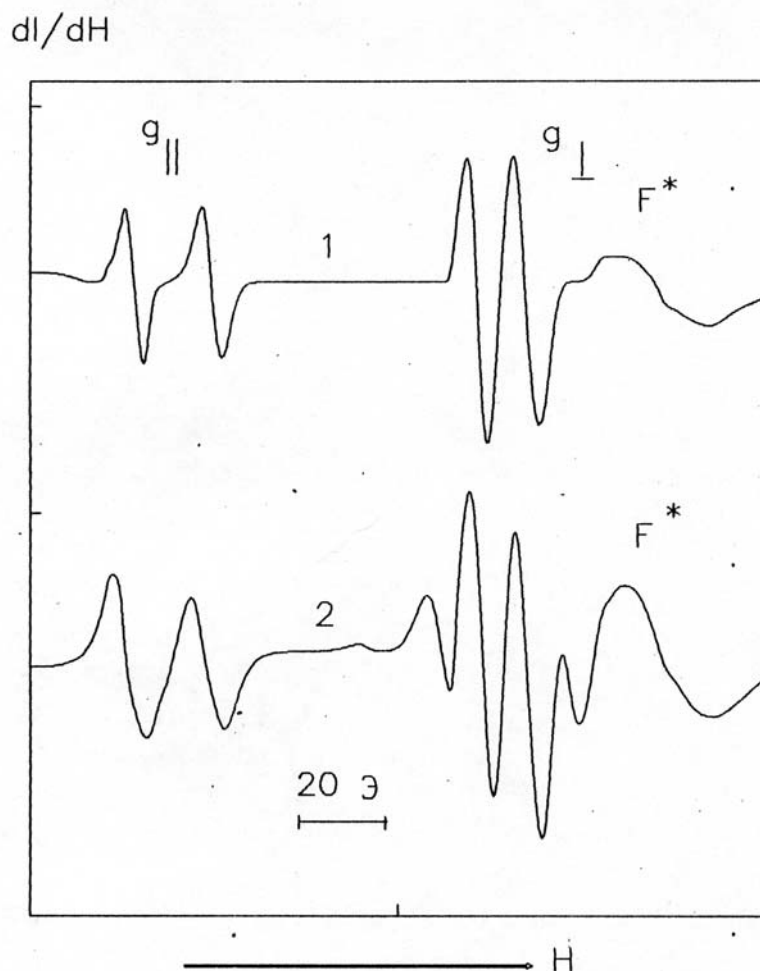


Рис. 6.15. Спектры парамагнитного поглощения  $\text{Rh(A)}$  – центров в кристаллах  ${}^6\text{LiD-Rh(1)}$  и  ${}^6\text{LiH-Rh(2)}$  при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $T=77\text{ K}$

Спектр связан с ионом  $\text{Rh}^{2+}$  (конфигурация  $4d^7$ , низкоспиновое состояние), расположенном на катионном узле решетки гидрида лития и сильно взаимодействующим с четырьмя ионами водорода в плоскости, перпендикулярной оси симметрии типа  $[100]$ .

Спектр  $\text{Rh(A)}$ –центров с осью симметрии  $[100]$  параллелен внешнему магнитному полю и в этом случае наблюдаются только две линии с шириной 12 Гс, которые вызваны взаимодействием неспаренного электрона с ядром родия  ${}^{103}\text{Rh}$  ( $I=1/2$ , природное содержание 100%).

Спектры  $\text{Rh(A)}$ –центров с осями симметрии  $[001]$  и  $[010]$  наложены друг на друга и в кристалле  ${}^6\text{LiH}$  состоят из четырех линий с распределени-

ем интенсивностей 1:3:3:1. Такой спектр возникает при взаимодействии неспаренного электрона с ядром иона родия и двумя ядрами ионов  $\text{H}^-$  ( $I=1/2$ ), если константы сверхтонкого взаимодействия родия и водорода равны.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Rh}^{2+}$  или комплексов  $[\text{RhH}_6]^{4-}$  (Rh(A)–центров) с главной осью симметрии, совпадающей с одной из кристаллографических осей типа [100] кристалла  $\text{LiH}$ , может быть описан спин-гамильтонианом

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y) + \\ & + A' (I_z^1 + I_z^2 + I_z^3 + I_z^4) S_z + B' [(I_x^1 + I_x^2) S_x + (I_y^3 + I_y^4) S_y] + \\ & + B'' [(I_x^3 + I_x^4) S_x + (I_y^1 + I_y^2) S_y] \end{aligned} \quad (6.10)$$

с  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  (спин ядра  $^{103}\text{Rh}$ ),  $I^1 = I^2 = I^3 = I^4$  – спины ядер водорода на местах 1, 2, 3, 4 (см. рис. 6.16) и  $A = 26,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A' = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B' = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B'' = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $g_{\parallel} = 2,112 \pm 0,001$ ,  $g_{\perp} = 2,038 \pm 0,001$ .

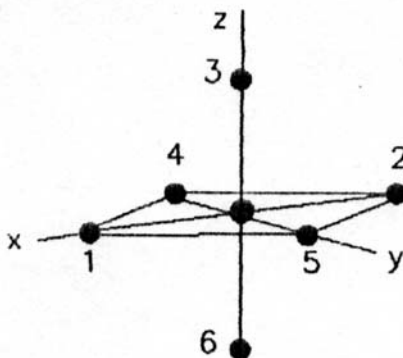


Рис. 6.16. Схема расположения ближайших соседей иона  $\text{Rh}^{2+}$  в  $\text{LiH(D)}$

Изотопные эффекты водорода хорошо проявляются в сверхтонкой структуре спектра ЭПР. На рис. 6.15 (1) показан спектр ионов  $\text{Rh}^{2+}$  (Rh(A)–центров) в кристалле  $^6\text{LiD}$ . При замене водородных лигандов на дейтериевые происходит уменьшение констант взаимодействия  $A'$ ,  $B'$ ,  $B''$  в 6.44 раза, поэтому разрешение СТС с лигандами отсутствует, обуславливая конечную ширину линий спектра ЭПР. В результате спектр в кристалле  $^6\text{LiD}$  описывается спин-гамильтонианом, учитывающем сверхтонкое взаимодействие только с ядром родия

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y), \quad (6.11)$$

параметры которого совпадают с параметрами, измеренными в матрице  ${}^6\text{LiH}$ . Ширины компонент линий в области  $g_{\parallel}$  – фактора определяются суперсверхтонким взаимодействием неспаренного электрона  $\text{Rh}^{2+}$  с четырьмя ионами  $\text{D}^-$  в плоскости  $XY$  ( $A'$  – константа взаимодействия), а ширина компонент линий в области  $g_{\perp}$  – взаимодействием с двумя ионами  $\text{D}^-$ , лежащими в плоскости  $XY$  ( $B''$ ,  $B'$ -константы взаимодействия).

Сигнал ЭПР  $\text{Rh(A)}$  – центров насыщается при температурах ниже 40 К. При температурах выше комнатной линии спектра уширяются и выше 350 К регистрация спектра невозможна. Спектр создания  $\text{Rh(A)}$ –центров показан на рис. 6.17.

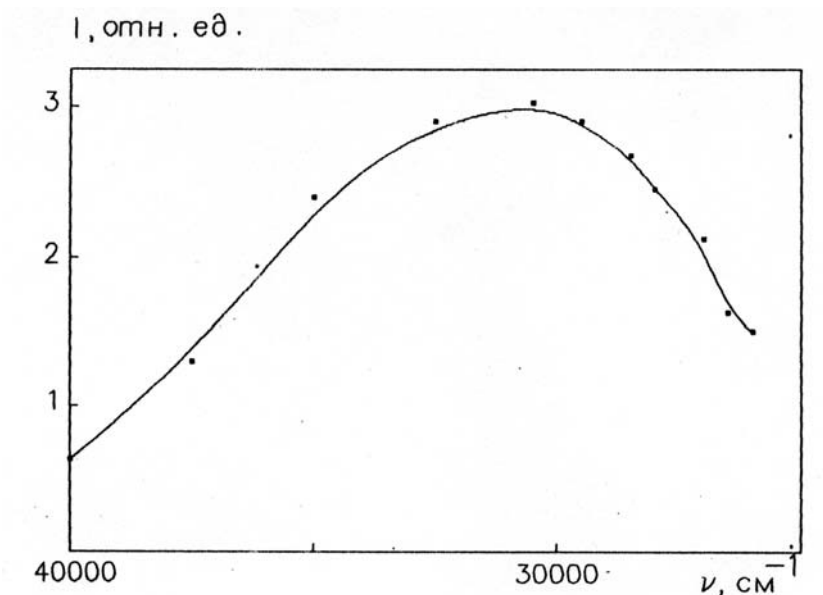


Рис. 6.17. Спектр создания парамагнитных центров  $\text{Rh(A)}$  в  ${}^6\text{LiH-Rh}$

Поскольку до облучения УФ светом парамагнитных центров, связанных с примесными ионами родия, не наблюдалось, то, очевидно, что за образование парамагнитного состояния ионов родия ответственны фотоионизационные переходы. Ион  $\text{Rh}^+$ , имеющий  $4d^8$  – конфигурацию, непарамагнитен в низкоспиновом состоянии. При верхней фотоионизации возможно образование валентного состояния  $\text{Rh}^{2+}$



Энергию фотоионизационного перехода  $h\nu$  можно оценить по краю спектра создания парамагнитных Rh(A)-центров, которая определяет положение энергетического уровня иона  $\text{Rh}^+$  относительно дна зоны проводимости гидрида лития. Как следует из рис. 6.17, эта энергия равна  $25000 \text{ см}^{-1}$ . Полученное значение энергии фотоионизационного перехода находится в согласии с оценками энергии фотоионизационного перехода, исходя из данных по положению энергетического уровня  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^+$  относительно потолка валентной зоны гидрида лития, которое, как было показано выше, составляет величину 2.45 эВ. Разница в положении энергетического уровня иона  $\text{Rh}^+$  относительно уровня иона  $\text{Ru}^+$  определяется разницей потенциалов ионизации  $I(\text{Rh}^+) - I(\text{Ru}^+) = 18.07 - 16.76 = 1.31 \text{ эВ}$ . Следовательно, уровень  $\text{Rh}^{2+}/\text{Rh}^+$  лежит на 1.31 эВ ниже уровня  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^+$  или на 1.14 эВ выше потолка валентной зоны гидрида лития. В этом случае энергия фотоионизационного перехода с переносом электрона в зону проводимости равна 3.81 эВ ( $30731 \text{ см}^{-1}$ ). Отличие от экспериментальной энергии фотоионизационного перехода объясняется зависимостью энергии основного состояния от химической природы примесного иона (химическим сдвигом). Результаты изучения термической стабильности Rh(A)-центров показаны на рис. 6.18.

После нагрева до 300 К облученных при 77 К образцов и повторной регистрации спектра ЭПР при 77 К наблюдается уменьшение концентрации Rh(A)-центров и образование Rh(O)-центров.

На рис. 6.19 изображены спектры ЭПР Rh(O)-центров. Они были получены после облучения образцов УФ светом при 300 К и последующего обесцвечивания ИК светом при 77 К, необходимого для уничтожения сигнала Rh(A)-центров и выделения сигнала ЭПР Rh(O)-центров в чистом виде.

Сигнал ЭПР Rh(O)-центров не наблюдается при температурах выше 120 К, хотя центры стабильны при комнатной температуре. Исчезновение сигнала ЭПР Rh(O)-центров при температуре выше 120 К связано с уменьшением времени спин-решеточной релаксации, вызывающем увеличение ширины линии сигнала.

Спектр ЭПР Rh(O)-центров описывается спин-гамильтонианом орторомбической симметрии

$$\hat{H} = g_{xx}\beta H_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z + A_{xx}I_x S_x + A_{yy}I_y S_y + A_{zz}I_z S_z + \sum_i (S_x A'_{ix} I_{ix} + S_y A'_{iy} I_{iy} + S_z A'_{iz} I_{iz}) \quad (6.13)$$



где  $A_{ii}$  – компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия с ядром родия,  $A'_{ii}$  – компоненты тензора ССТС; суммирование ведется по всем ядрам окружения, вносящим заметный вклад в ССТС.

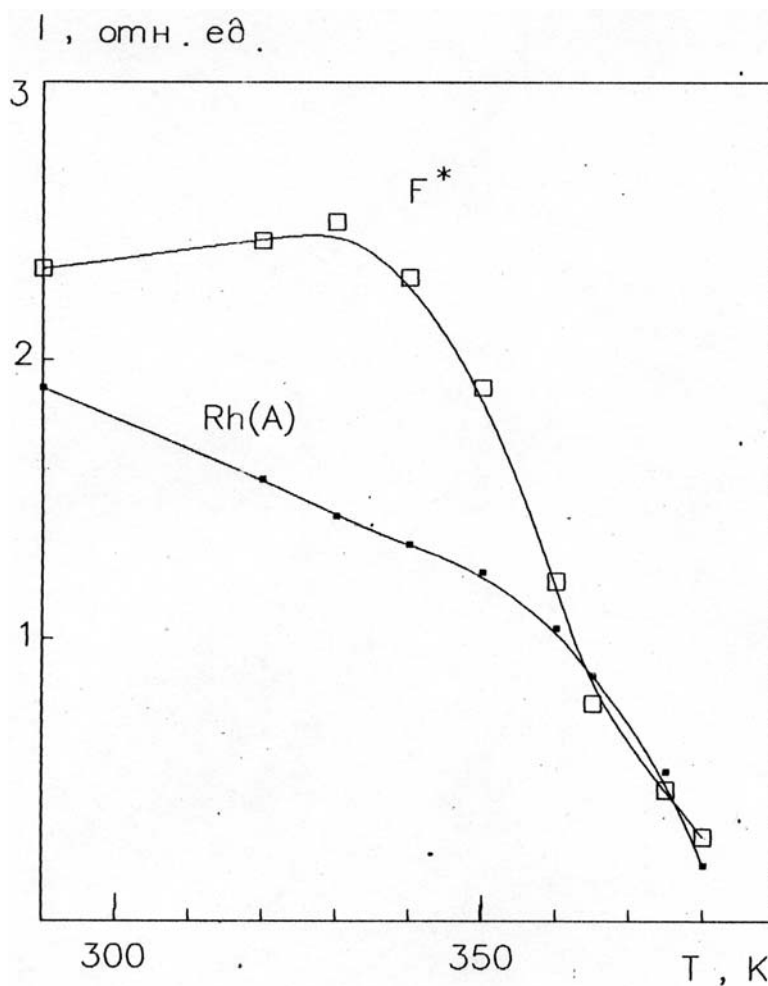


Рис. 6.18. Неизотермическая релаксация Rh(A)– и F–центров в  ${}^6\text{LiH}$

Значения параметров спин–гамильтониана равны:

$$g_{xx} = 2,077 \pm 0,001, g_{yy} = 2,063 \pm 0,001, g_{zz} = 2,005 \pm 0,002;$$

$$A_{xx} = (15,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}, A_{yy} = (12,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}, A_{zz} = (10,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$A'_z = (5,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}, A'_x \approx A'_y = 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Главные оси орторомбического комплекса родия совпадают с кристаллографическими осями типа [100]. В кристаллах  ${}^6\text{LiH}$  триада в области

низких полей (рис. 6.19, кривая 1) образуется при наложении двух сверхтонких дублетов ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ), обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с ядром  $I=1/2$  иона родия. Близкая к чисто спиновому значению  $g=2.0023$  триада с соотношением интенсивностей 1:2:1 возникает в результате взаимодействия электрона с двумя эквивалентными протонами, расположенными по оси  $Z$ , тогда как сверхтонкая структура с ядром родия не разрешается и определяет индивидуальную ширину компонент триады (рис. 6.19, кривая 3). При ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel [111]$  спектр состоит из одной линии, возникающей в результате наложения трех компонент  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$  (рис. 6.19, кривая 2).

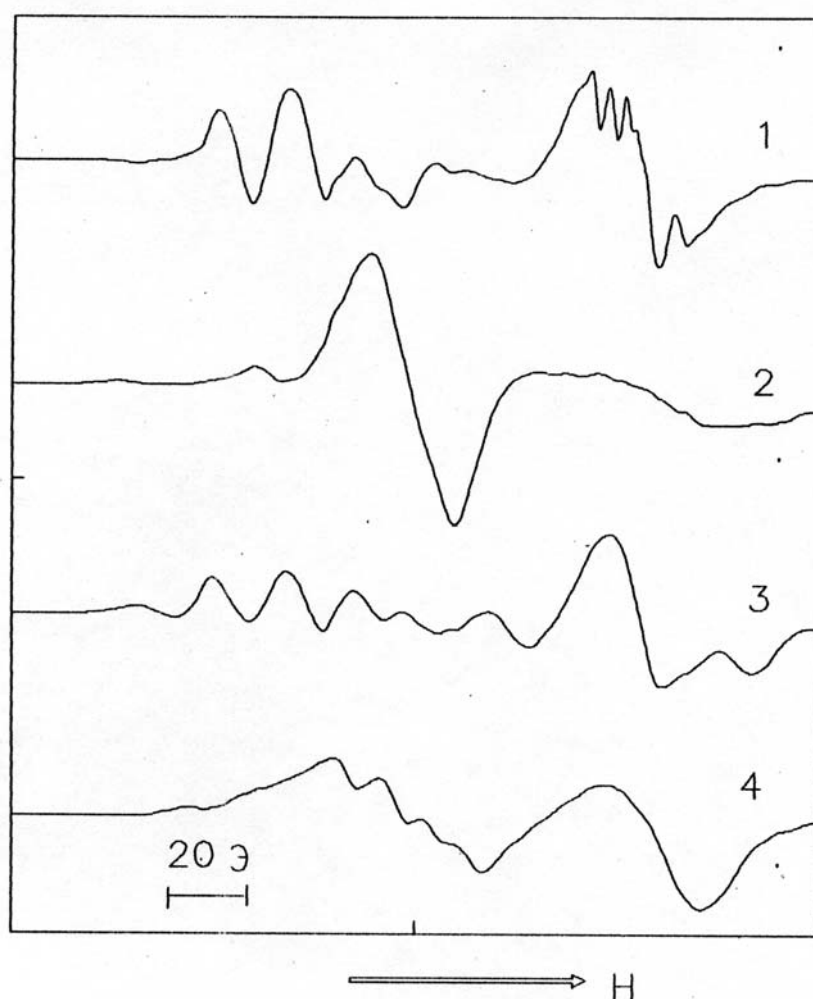


Рис. 6.19. Спектры парамагнитного поглощения  $\text{Rh}(0)$  —центров в кристаллах  ${}^6\text{LiD}-\text{Rh}$  (1,2) и  ${}^6\text{LiH}-\text{Rh}$  (3,4) при 77K: 1,3 —  $\mathbf{H} \parallel [100]$ ; 2,4 —  $\mathbf{H} \parallel [111]$

В спектре Rh(O)–центров в кристаллах  ${}^6\text{LiD-Rh}$  наблюдается частично разрешенная суперсверхтонкая структура в компоненте  $g_{zz}$  при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$ , вызванная взаимодействием электрона с лигандами ближайшего окружения (рис.6.19, кривая 1). Структура  $g_{zz}$  компоненты в  ${}^6\text{LiD}$  объясняется сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона иона родия с двумя эквивалентными ядрами дейтерия, имеющими спин  $I=1$ , и ядром родия ( $I=1/2$ ). Наблюдаемое соотношение интенсивностей линий ССТС подчиняется зависимости 1:2:4:4:2:1, из которой следует, что  $A_{zz}(\text{Rh})=2A'$ . Измеренное значение  $A_{zz}(\text{Rh})=10.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (10.8 Гс). Это значение сравнимо с расчетным значением, полученным авторами [6.5].

Частично разрешенная ССТС компоненты  $g_{zz}$  Rh(O)-центров наблюдается только в кристаллах изотопного состава  ${}^6\text{LiD}$ , она отсутствует в образцах  ${}^7\text{LiD}$ . Это служит указанием того, что неспаренный электрон иона родия взаимодействует и с ядрами лития второй координационной сферы.

Для ядер  ${}^7\text{Li}$ , у которых гироманнитное отношение в 2.64 раза больше гироманнитного отношения ядер  ${}^6\text{Li}$ , это электронно–ядерное взаимодействие вызывает дополнительное уширение компонент ССТС, в результате чего структура спектра смазывается в  ${}^7\text{LiD}$ . Механизм сверхтонкого взаимодействия с ядрами лития можно объяснить либо конечным перекрыванием  $4d_{3z^2-r^2}$  орбитали центрального иона родия с  $1s$ –орбиталями ионов лития во второй координационной сфере, допустимыми по соображениям симметрии, либо анизотропным дипольным взаимодействием ядер лития с магнитным полем, создаваемым электронным спиновым распределением вблизи центрального иона родия.

Третий парамагнитный центр в облученных УФ светом образцах, легированных ионами родия, обладает широкой линией ЭПР гауссовой формы ( $\Delta H_{\text{MH}} = 51\text{--}55 \text{ Гс}$  в  ${}^7\text{LiH(D)-Rh}$  и  $24\text{--}27 \text{ Гс}$  в  ${}^6\text{LiH(D)-Rh}$ ) с изотропным  $g$ -фактором, равным 2.00 (рис. 6.15 и 6.19, кривые 2, 4). ЭПР спектр этого центра наблюдается в диапазоне температур 77–300 К, при температуре ниже 77 К спектр насыщается. Слабый сигнал этих центров обычно присутствует даже в исходных образцах.

*Резюме.* Из данных ЭПР кристаллов  $\text{LiH-Rh}$  и  $\text{LiD-Rh}$  следует, что примесные ионы родия входят в решетку как примесь замещения в валентном состоянии  $\text{Rh}^+$  (электронная конфигурация  $4d^8$ ), которое в сильном кристаллическом поле гидридных лигандов является непарамагнитным. Облучение УФ светом приводит к созданию ионов в валентном состоянии

$\text{Rh}^{2+}$  (электронная конфигурация  $4d^7$ , низкоспиновое состояние). Энергия ионизации, определенная по краю спектра создания парамагнитного иона  $\text{Rh}^{2+}$ , равна  $25000 \text{ см}^{-1}$ . Она определяет положение уровня основного состояния иона  $\text{Rh}^+$  относительно дна зоны проводимости гидрида лития. Спектр создания парамагнитных ионов  $\text{Rh}^{2+}$  ( $\text{Rh(A)}$ –центров) совпадает с широкой полосой  $\text{Rh(2)}$ , поэтому эта полоса связана с полосой верхней фотоионизации ионов  $\text{Rh}^+$ , образующейся в результате перехода электрона из  $d$ –оболочки иона родия в зону проводимости.

Справедливость такой интерпретации полосы поглощения  $\text{Rh(1)}$  подтверждается наблюдением острых линий поглощения на ее длинноволновом краю, относящихся к связанным водородоподобным состояниям, возникающим при возбуждении примесных ионов  $\text{Rh}^+$  или «связанным экситонам».

## 6.5. Оптическое поглощение и ЭПР кристаллов $\text{LiH(D)}\text{--Ir}$

Спектры поглощения монокристаллов  $\text{LiH--Ir}$  с концентрацией иридия  $0.08 \text{ мас.}\%$  в шихте показаны на рис. 6.20. В исходных кристаллах  $\text{LiH--Ir}$  с иридием связана полоса поглощения  $\text{Ir(1)}$  в области  $24500 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой не зависит от температуры регистрации в диапазоне  $77\text{--}300 \text{ К}$  [6.17–6.21, 6.26, 6.33, 6.34]. Оценка по формуле Смакулы силы осциллятора электронного перехода в примесном центре иридия дает величину  $f \sim 0.03$ , что позволяет отнести этот переход к разрешенному электродипольному. При температуре  $77 \text{ К}$  на низкоэнергетическом крае полосы поглощения  $\text{Ir(1)}$  появляется структура, состоящая из БФЛ и колебательного крыла.

Структура колебательного крыла объясняется однофононным вкладом в электрон–фононное взаимодействие в примесном центре иридия, что следует из сравнения функции плотности однофононных состояний и особенностей колебательного крыла (рис.6.21, табл. 6.4).

Облучение УФ светом приводит к уменьшению полосы  $\text{Ir(1)}$  и индуцирует новую полосу  $\text{Ir(2)}$  с мало интенсивной БФЛ с энергией  $20450 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{LiH--Ir}$  и  $20700 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{LiD--Ir}$  (рис. 6.22). Отжиг при температуре  $360 \text{ К}$  восстанавливает первоначальный спектр поглощения. Облучение при  $77 \text{ К}$  ИК светом ( $\nu < 14000 \text{ см}^{-1}$ ) также приводит к восстановлению исходного спектра поглощения кристаллов до облучения УФ светом.

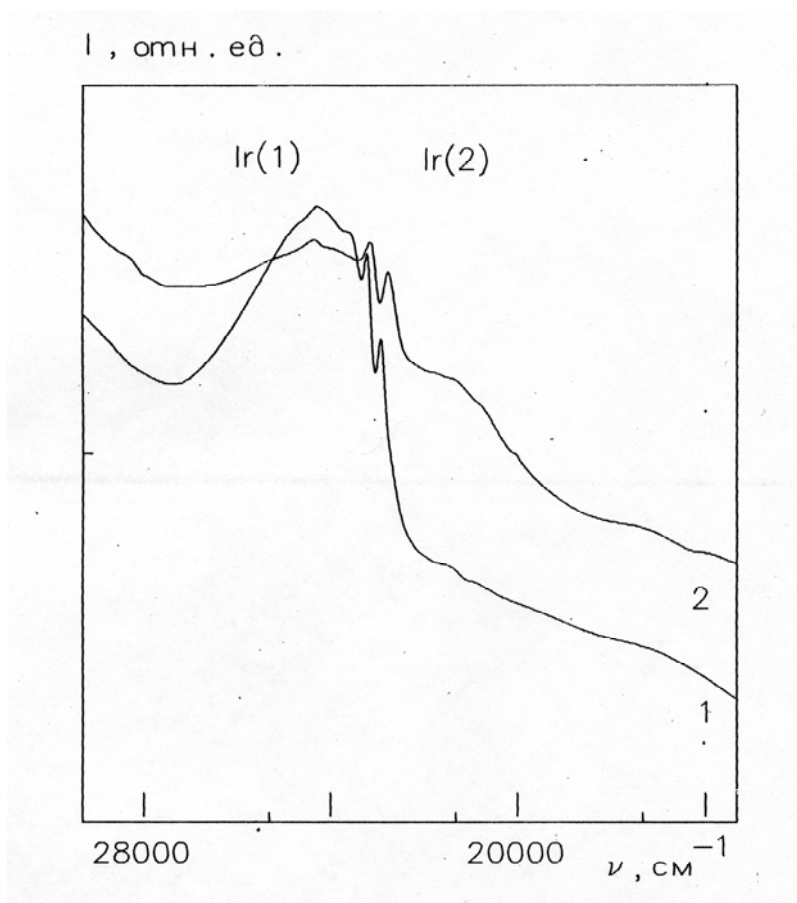


Рис. 6.20. Спектр оптического поглощения монокристаллов  ${}^7\text{LiH-Ir}$  при 77 К: 1 – исходный; 2 – после облучения УФ светом при 77 К

Таблица 6.4.

Положение пиков оптического поглощения  
в  ${}^7\text{LiH(D)-Ir}$  при  $T=77\text{ К}$

| Обозн.<br>полосы | $\nu_H, \nu_D$ и $\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ |         |                |        | $\frac{\Delta\nu(H)}{\Delta\nu(D)}$ | $\nu_D - \nu_H$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | Интер-<br>прет. |
|------------------|----------------------------------------------|---------|----------------|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
|                  | $^7\text{LiH}$                               |         | $^7\text{LiD}$ |        |                                     |                                       |                 |
| Ir(1)            | 22800±4                                      |         | 23064±4        |        |                                     | 264                                   | БФЛ             |
|                  |                                              | 310±10  |                | 310±10 | 1.00                                |                                       | ТА(X)           |
|                  |                                              | 410±10  |                | 410±10 | 1.00                                |                                       | LA(X)           |
|                  |                                              | 710±20  |                |        |                                     |                                       | ТО(X)           |
|                  |                                              | 800±10  |                | 580±10 | 1.38                                |                                       | ТО(X)           |
|                  |                                              | 950±10  |                | 710±10 | 1.34                                |                                       | LO(X)           |
|                  |                                              | 1380±10 |                | 1000±1 | 1.38                                |                                       | ЛК              |
|                  |                                              | 1520±10 |                | 0      | 1.37                                |                                       | ЛК              |
|                  |                                              |         |                | 1110±1 |                                     |                                       |                 |
|                  |                                              |         |                | 0      |                                     |                                       |                 |
| Ir(2)            | 20450±10                                     |         | 20700±10       |        |                                     | 250                                   | БФЛ             |

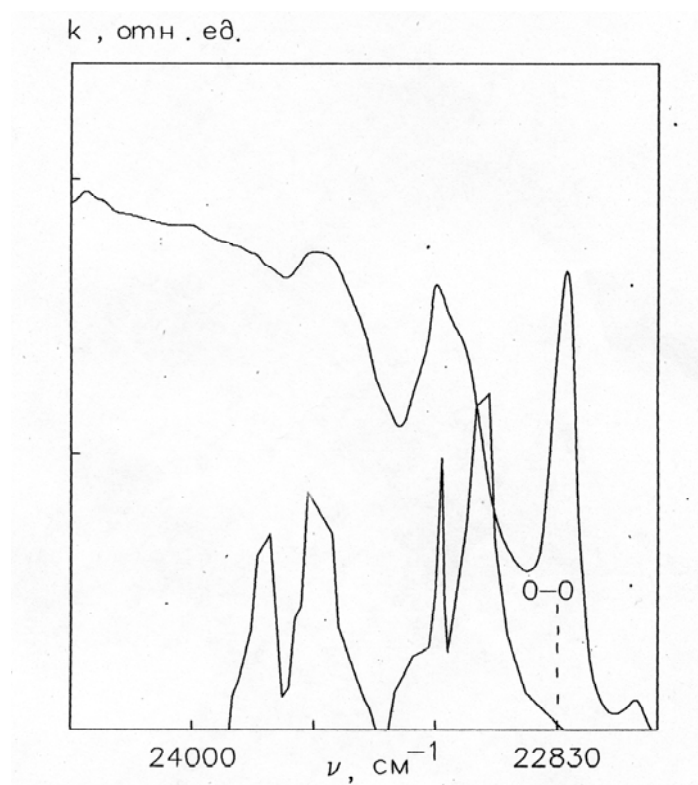


Рис. 6.21. Сравнение структуры колебательного крыла полосы Ir(1) с функцией плотности фононных состояний кристаллов LiH

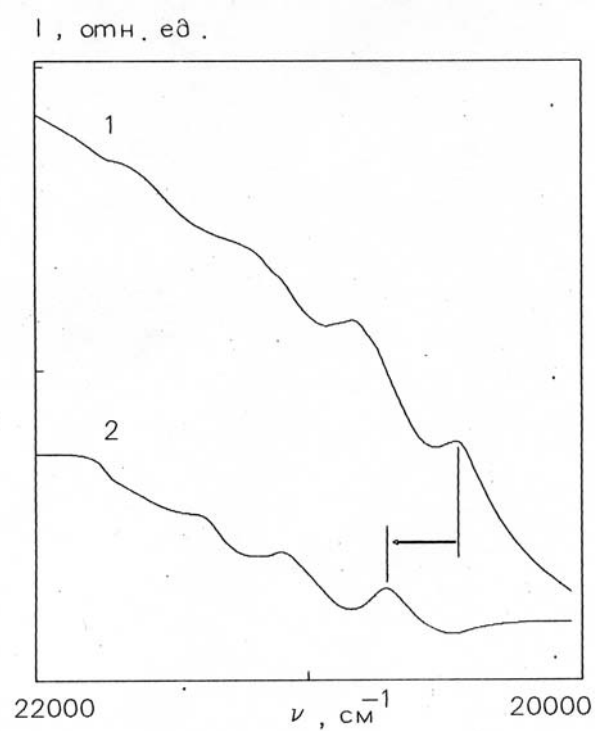


Рис. 6.22. Полоса поглощения Ir(2) в кристаллах LiH-Ir (1) и LiD-Ir (2) после облучения УФ светом при 77 K

Полоса Ir(1) обесцвечивается светом с энергией, соответствующей энергии поглощения этой полосы. Отжиг при 180 К приводит к восстановлению полосы Ir(1). Изменения оптического спектра LiH(D)–Ir при оптических и термических воздействиях аналогичны изменениям спектра поглощения кристаллов LiH(D)–Rh, откуда следует аналогия между полосами Ir(1) и Rh(1), Ir(2) и Rh(2). Эта аналогия подтверждается также результатами ЭПР исследования.

Измерения ЭПР проводились на кристаллах, содержащих 0.1 мас.% иридия. В выращенных образцах ЭПР отсутствовал при температурах измерения 20–300 К. Парамагнитный резонанс возникал после облучения образцов УФ светом при 77 К [6.26, 6.29–66.31]. На рис. 6.23 представлены спектры ЭПР в кристаллах  $^7\text{LiD-Ir}$  и  $^7\text{LiH-Ir}$ , облученных УФ светом при 77 К.

Спектр ЭПР Ir(A)–центров описывается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta H_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}I_z S_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y), \quad (6.14)$$

с эффективным спином  $S=1/2$  и спином ядра  $I=3/2$  для изотопов  $^{191}\text{Ir}$  (распространенность 37.3%) и  $^{193}\text{Ir}$  (62.7%).

Параметры спин-гамильтониана равны:

$$g_{\parallel} = 2,106 \pm 0,001, \quad A_{\parallel} = (26,5 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_{\perp} = 2,023 \pm 0,001, \quad A_{\perp} = (23,6 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

В кристаллах LiH–Ir линии СТС спектра ЭПР более широкие, что обусловлено неразрешенным суперсверхтонким взаимодействием неспаренного электрона иона иридия с соседними ядрами ионов водорода. Отсюда однозначно следует вывод о существовании определенной доли ковалентной связи между центральным ионом иридия и гидридными лигандами.

Парамагнитные Ir(A)–центры образованы ионами замещения  $\text{Ir}^{2+}$ , которые имеют конфигурацию  $5d^7$  и находятся в низкоспиновом состоянии  $^2E_g$ . Большая спин-орбитальная связь у иона  $\text{Ir}^{2+}$  ( $\lambda = 2000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ ), вероятно, ликвидирует ян-теллеровскую деформацию парамагнитного комплекса. Поэтому локальная тетрагональная симметрия иона  $\text{Ir}^{2+}$  в кубической решетке гидрида лития определяется собственными дефектами кристаллической решетки. В результате основное состояние  $^2E_g$  иона  $\text{Ir}^{2+}$  расщепляется на два орбитальных синглета  $^2A_{1g}(5d_{3z^2-r^2})$  и  $^2B_{1g}(5d_{x^2-y^2})$ . Неспаренный

электрон находится на молекулярной орбитали, содержащей  $5d_{x^2-y^2}$  орбиталь иридия, что следует из наблюдаемого соотношения  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ .

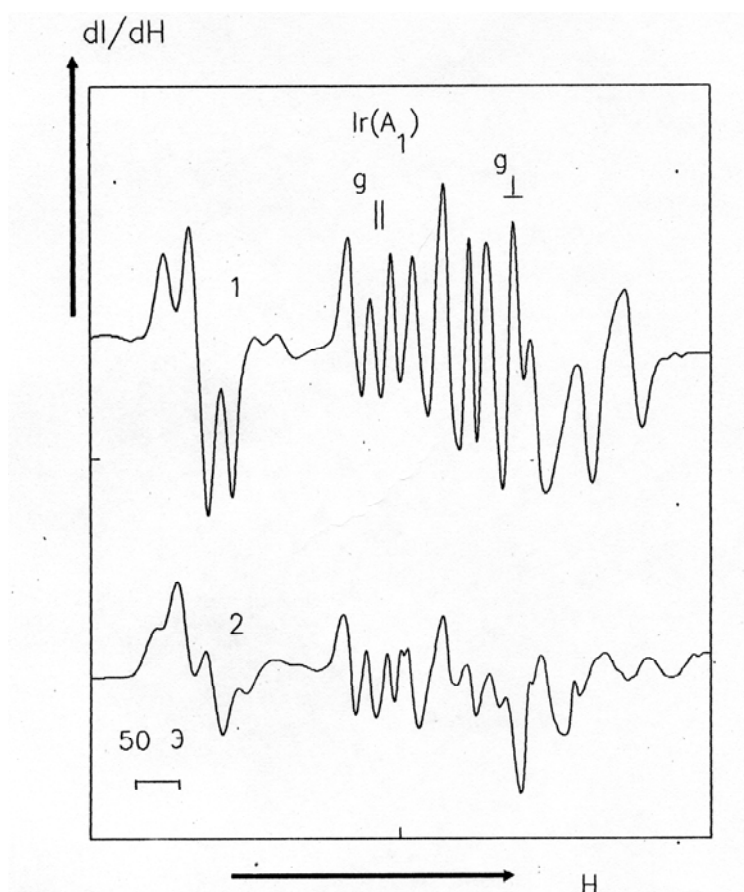


Рис. 6.23. Спектры парамагнитного поглощения Ir(A) —центров в кристаллах  ${}^7\text{LiD-Ir(1)}$  и  ${}^7\text{LiH-Ir(2)}$  при 77K и ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$

Сопоставление спектров оптического поглощения  $\text{LiH(D)-Ir}$  и  $\text{LiH(D)-Rh}$  обнаруживает значительное сходство полос поглощения Ir(1) и Rh(1), близость энергий поглощения и изотопических сдвигов БФЛ. Аналогия проявляется и в изменениях оптических спектров при оптических и термических воздействиях на кристаллы. Это означает, что ионы иридия и родия образуют изоструктурные локальные центры, образующиеся в результате изоморфного замещения катионов в гидриде (дейтериде) лития изовалентными ионами.

Как следует из данных ЭПР измерений, ионы иридия в кристаллах  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$  находятся в валентном состоянии  $\text{Ir}^+$  (низкоспиновая электронная конфигурация  $3d^8$ ). Характерная форма спектров оптического поглощения, величина силы осциллятора ( $f \sim 0.03$ ) указывают на то, что электронные пе-



переходы относятся к переходам с переносом заряда. Основная полоса Ir(1) формируется в результате фотоионизационных переходов примесный уровень–зона проводимости. При низких температурах непосредственное поглощение света примесными ионами  $\text{Ir}^+$  приводит к образованию локализованного возбужденного состояния иона  $\text{Ir}^+$ , что проявляется в появлении БФЛ на низкоэнергетическом краю полосы фотоионизации.

## Глава 7

### ДЕТЕКТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ГИДРИДА ЛИТИЯ

В уральской школе люминесценции, основанной в 1959 г. профессором *Ф. Ф. Гавриловым* (1918 – 1998), развивались как фундаментальные, так и прикладных научные направления по широкому классу объектов, в том числе и по гидриду лития. Основные направления фундаментальных исследований, связанных с гидридом лития, касались его люминесцентных свойств, электронного строения, физики экситонных состояний, а также дефектов кристаллической структуры. Исследования проводились с применением методов оптической ВУФ-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, методов радиационной физики твердого тела, включая термоактивационные методы изучения генерационных и релаксационных диссипативных процессов, а также методов низкотемпературной люминесцентной спектроскопии.

Прикладное направление было связано с разработкой на уровне изобретений детекторных материалов люминесцентного типа на основе кристаллов LiH и термолюминесцентных запоминающих детекторов ионизирующих излучений и сцинтилляционных детекторов, работающих в режиме реального времени. К законченным прикладным разработкам детекторных (люминесцентных, термолюминесцентных и сцинтилляционных) материалов на основе гидрида лития и некоторых литиевых соединений относятся следующие изобретения, защищенные авторскими свидетельствами СССР №№ 318302, 363288, 396644, 430736, 442696, 473139, 615760, 641794, 642957, 743407, 826765, 940341, 1070993, 1075756, 1088414, 1137789 и 1317995 (1971–1987). Многие из этих изобретений ранее не публиковались, поскольку имели гриф «Для служебного пользования», т. е. относились к изобретениям, содержащим служебную тайну. К настоящему времени все ограничения на публикацию текстов этих изобретений сняты. Описания части этих изобретений, связанные со способами выращивания кристаллов гидрида и дейтерида лития, разработкой люминесцентных, сцинтилляционных и термолюминесцентных материалов на их основе, а также способами

защиты этих относительно гигроскопичных кристаллов от внешних воздействий, приведены во втором разделе настоящей главы.

Авторами вышеупомянутых изобретений, выполненных на кафедре экспериментальной физики УГТУ-УПИ им. *С. М. Кирова* (ныне УрФУ), являются *Ф. Ф. Гаврилов*, *Б. В. Шульгин*, а также *Т. А. Бетенекова*, *К. Ф. Гаврилов*, *В. М. Жуков*, *Н. А. Завьялов*, *А. П. Зырянов*, *Ю. П. Кочерга*, *А. Л. Красовский*, *Ю. М. Крикливый*, *М. В. Куц*, *Г. И. Пилипенко*, *В. Д. Пирогов*, *В. А. Пустоваров*, *А. И. Слесарев*, *Г. И. Терентьев*, *В. И. Тютюнник*, *О. И. Тютюнник*, *С. О. Чолах* (19 авторов). Основной вклад в создание новых люминесцентных, сцинтилляционных и ТЛД-составов на уровне изобретений на основе LiH внесли *Ф. Ф. Гаврилов*, *Б. В. Шульгин*, *С. О. Чолах*, *В. Д. Пирогов*, *Г. И. Пилипенко*, *В. А. Пустоваров*. Позже в разработку новых способов выращивания кристаллов гидрида лития (по методу *Чохральского* и по методу *Бриджмена–Стокбаргера* с применением ультразвука), а также в разработку способов защиты поверхности кристаллов от влияния окружающей среды важнейший вклад внесли *В. М. Жуков*, *О. И. Тютюнник*, *А. Л. Красовский*.

### 7.1. Сцинтилляционные свойства легированных кристаллов LiH

Разработки сцинтилляционных детекторов на основе гидрида лития были начаты в УПИ им. *С. М. Кирова* в конце 60-х – начале 70-х годов прошлого века в рамках решения одной из важнейших задач сцинтилляционной техники – регистрации медленных (в том числе тепловых) и быстрых нейтронов в присутствии гамма-фона. С точки зрения взаимодействия ионизирующего излучения с веществом гидрид лития удачно сочетает как раз те свойства, которым должен обладать так называемый идеальный детектор как медленных, так и быстрых нейтронов. Регистрация медленных (тепловых) нейтронов идет благодаря реакции захвата  ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$  на ядрах изотопа  ${}^6\text{Li}$ , обладающего высоким сечением взаимодействия с тепловыми нейтронами. Образующаяся вследствие ядерной реакции альфа-частица через стадию процессов диссипации энергии в кристалле в конечном итоге создает сцинтилляционную вспышку. Регистрация же быстрых нейтронов может быть осуществлена по протонам отдачи, энергия которых также преобразует-

ся в энергию электронных возбуждений (зонных электронов, зонных дырок, экситонов), а затем, в конечном счете, – в энергию испускаемых фотонов (сцинтилляций). Достоинством такого всеволнового детектора нейтронов является возможность влиять на его сцинтилляционную эффективность путем изменения изотопного состава входящих в него элементов и примесных центров, но главное – низкая эффективность регистрации сопутствующего гамма-излучения вследствие наименьшего из всех ионных и молекулярных кристаллов эффективного атомного номера ( $Z_{\text{эф}} = 2,75$ ) и плотности ( $0,78 \text{ г/см}^3$ ) гидрида лития.

Впервые вопрос о возможности и целесообразности применения гидрида лития в качестве сцинтилляционного детектора нейтронов был поднят еще в 1956 году на симпозиуме по сцинтилляционным счетчикам в Вашингтоне. Однако только через 10 лет в СССР в УГТУ – УПИ были разработаны первые сцинтилляционные детекторы на основе кристаллов  $\text{LiH:Mg}$ , пригодные для изготовления сцинтилляционных экранов для регистрации протонных пучков [7.1, 7.2]. Они обладали достаточным световыходом при регистрации протонов, линейно зависящим от энергии протонов в диапазоне 150 – 1000 кэВ. Их спектр свечения располагался в удобной для регистрации области 560 – 640 нм. Однако кристаллы  $\text{LiH:Mg}$  и чуть позже предложенные в качестве сцинтиллятора кристаллы  $\text{LiH:Sn}$  обладали низкой сцинтилляционной эффективностью при регистрации нейтронов или альфа-излучения (менее 1 % относительно  $\text{CsI:Tl}$ ), т. е. не обеспечивали требуемую для практики сцинтилляционную эффективность. Кроме того, они имели и плохое энергетическое разрешение: моноэнергетический пик в амплитудном распределении альфа-сцинтилляций практически отсутствовал.

Задача повышения сцинтилляционной эффективности на основе кристаллов гидрида лития решалась путем поиска таких систем, в которых реализовался бы механизм возбуждения сцинтилляций, связанный либо с эффективным переносом энергии в паре сенсibilизатор-активатор  $S \rightarrow A$ , либо связанный с выбором более эффективного, нежели Mg или Sn, активатора. Оба эти пути привели к определенному успеху: сцинтилляционная эффективность была увеличена, причем обе разработки были признаны изобретениями и защищены авторскими свидетельствами №№ 318302 (1971 г.) и 430736 (1974 г.). В первом случае в качестве пары сенсibilизатор-активатор были выбраны Mg и Bi.

Во втором случае в качестве эффективного активатора был предложен ион  $\text{Ce}^{3+}$ , который вводился в исходную шихту (металлический литий) в виде  $\text{CeF}_3$ . Это была одна из первых в мировой практике разработок, связанная с применением редкоземельных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в качестве легирующих добавок в кристаллах с кубической кристаллической структурой типа ЦГК. (Отметим, что в настоящее время ион  $\text{Ce}^{3+}$  является одной из самых эффективных легирующих добавок для промышленных сцинтилляторов как на основе оксидных, так и фторсодержащих систем [7.3 – 7.5]). Спектр рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{LiH:Ce}$  содержит две широкие полосы с максимумами при 350 и 430 нм [7.6]. Первые измерения альфа-сцинтилляций (источник  $^{239}\text{Pu}$ ), проведенные на воздухе, показали, что в спектре амплитудного распределения импульсов кристаллов  $\text{LiH:Ce}$  наблюдается пик, характерный для моноэнергетических альфа-частиц с амплитудным разрешением порядка 70 %. При проведении измерений кристаллов  $\text{LiH:Ce}$ , сколотых в сухой аргоновой атмосфере, амплитудное разрешение достигало 42 %, длительность сцинтилляционного импульса при  $T = 295 \text{ K}$  составляла не более 0,8 мкс, а зависимость амплитуды импульса сцинтилляций от энергии альфа-частиц близка к линейной. Сейчас понятно, что значение  $\tau = 0,8 \text{ мкс}$  является завышенным и определялось временным разрешением используемой системы регистрации, на самом деле при комнатной температуре время затухания люминесценции иона  $\text{Ce}^{3+}$  ( $d \rightarrow f$  излучательные переходы) при межзонном возбуждении составляет 30 – 60 нс для самых разных соединений [7.4, 7.5]. Параметры альфа-сцинтилляций слабо зависят от температуры в диапазоне 220 – 400 K, а при охлаждении до  $T = 80 \text{ K}$  амплитуда альфа-сцинтилляций увеличивается в 5 раз, длительность сцинтилляционного импульса возрастает до  $\tau = 1,5 \text{ мкс}$ , а относительная сцинтилляционная эффективность  $\text{LiH:Ce}$  составляет порядка 20 % от кристаллов  $\text{CsI:Tl}$  [7.6].

Однако приведенные сцинтилляционные параметры кристаллов  $\text{LiH:Ce}$  оказались рекордными для гидрида лития, относительно кристаллов  $\text{LiH}$ , легированных любыми другими примесями. По мнению *Терентьева* [7.6], это связано, во-первых, с недостаточной прозрачностью выращиваемых кристаллов, во-вторых, с наличием в выращиваемых кристаллах кислорода – наибольший выход рентгенолюминесценции и альфа-сцинтилляций в  $\text{LiH:Ce}$  обусловлен тем, что церий активно свя-

зывает кислород. В кристаллах LiH с другими легирующими добавками кислородные включения (LiOH, OH<sup>-</sup> и др.) являются центрами эффективной безызлучательной рекомбинации носителей заряда [7.6].

В настоящее время после изучения поведения электронных возбуждений в кристаллах гидрида лития (см. раздел 3.2) становится понятным низкое значение сцинтилляционной эффективности легированных кристаллов LiH, выращиваемых из расплава. Как показано для ЩГК [7.7], для хорошего сцинтиллятора необходимо наличие трех эффективных этапов формирования сцинтилляционного импульса: генерация электронных возбуждений, их миграция к примесным центрам свечения и высокий внутрицентральный выход примесной люминесценции. Генерационный этап сцинтилляционного акта в кристаллах LiH идет достаточно эффективно, на что указывает наличие эффекта фотонного умножения, наблюдаемого для гидрида лития, легированного самыми различными примесями (см. раздел 3.3.3). Внутрицентровое возбуждение примесных центров фотонами с энергией менее  $E_g$  также достаточно эффективно (см. главу 5), в то время как выход рентгено- или катодолюминесценции низок. Это указывает на то, что миграционный этап формирования сцинтилляционного импульса в кристаллах LiH имеет низкую эффективность, т. е. не обеспечивается эффективный перенос энергии электронных возбуждений, генерируемых при облучении кристалла ионизирующим излучением, к центрам свечения.

На сегодняшний день, как показано в главе 3, многочисленными независимыми экспериментами установлено, что электронные возбуждения (электроны, дырки, экситоны) в LiH высокоподвижны (зонные электроны и зонные дырки обладают малой эффективной массой, свободные экситоны имеют пробег в сотни постоянных решетки, время жизни менее 100 пс) и не автолокализуются. При значительной концентрации дорадиационных (не примесных) дефектов в кристаллической решетке, что является несомненным атрибутом при выращивании кристаллов гидрида лития из высокотемпературного расплава как методом *Бриджмена–Стокбаргера*, так и методом *Чохральского*, электронные возбуждения испытывают эффективный безызлучательный распад на дорадиационных дефектах. Для повышения сцинтилляционной эффективности легированных кристаллов LiH нужны кристаллы принципиально иного качества с низкой концентрацией дорадиационных де-

фектов. По-видимому, в будущем для этого следует развивать методы выращивания кристаллов из расплава, используя примеси-компенсаторы, методы термохимической обработки выращиваемых из расплава кристаллов или следует разрабатывать принципиально другие низкотемпературные методы выращивания кристаллов LiH.

## **7.2. Люминесцентные, сцинтилляционные, термолюминесцентные материалы на основе кристаллов LiH(D): описание изобретений**

В настоящем разделе приведены описания авторских свидетельств, связанных со способами выращивания кристаллов гидрида и дейтерида лития, разработкой люминесцентных материалов, сцинтилляционных и термолюминесцентных детекторов на их основе (и на основе ряда других литиевых соединений), а также разработкой способа защиты поверхности относительно гигроскопичных кристаллов гидрида (дейтерида) лития от внешних воздействий при их исследовании и использовании в качестве детекторов ионизирующих излучений.

### **7.2.1. Способ выращивания монокристаллов**

*В. Д. Пирогов, Ф. Ф. Гаврилов, С. О. Чолах, Г. И. Пилипенко, Б. В. Шульгин, А. И. Слесарев.* Авторское свидетельство СССР № 363288 от 28 сентября 1972 г., МПК: В 01 J 17/06

Изобретение относится к изготовлению неорганических люминофоров-сцинтилляторов.

Известен способ выращивания монокристаллов сцинтилляционных материалов методом направленной кристаллизации расплава в тигле с конусным дном. Описываемый способ отличается тем, что режим позволяет получить монокристаллы дейтерида лития длиной до 60 мм и заключается в проведении кристаллизации при температуре расплава 725 – 735 °С и давлении дейтерия над расплавом 1,5 – 4 атм.

*Пример.* В тигель из железа «Армко» длиной 100 – 140 мм и диаметром 30 – 40 мм загружают 20 – 60 г металлического лития или поликристаллический дейтерид лития. Тигель, имеющий конусность 1/10 и угол раствора 80°, помещают в реактор, который устанавливают в горячей зоне печи и нагревают до 730 °С. В реакторе создают давление дейтерия ~ 2 атм. После этого реактор с расплавом дейтерида лития пе-

ремещают из горячей зоны печи в холодную через диафрагму со скоростью 2,5 – 3 мм/ч. По окончании процесса печь медленно охлаждают, извлекают выращенный монокристалл. Полученный монокристалл имеет удельный вес 0,881 г/см<sup>3</sup> и край оптического поглощения 6,8 эВ.

#### *Формула изобретения*

Способ выращивания монокристаллов сцинтилляционных материалов направленной кристаллизацией расплава в тигле с конусным дном, отличающийся тем, что с целью получения монокристаллов дейтерида лития, кристаллизацию ведут при температуре расплава 725 – 735 °С и давлении дейтерия 1,5 – 4 атм.

### **7.2.2. Способ выращивания монокристаллов гидрида или дейтерида лития**

О. И. Тютюнник, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин, Т. А. Бетенекова, К. Ф. Гаврилов, С. О. Чолах, В. И. Тютюнник, и В. А. Пустоваров. Авторское свидетельство СССР № 826765 от 4 января 1981 г., МПК: С 30 В 11/02, С 30 В 29/10

Изобретение относится к технике выращивания кристаллов неорганических соединений, используемых для сцинтилляционной и люминесцентной регистрации ионизирующих излучений.

Известен способ получения монокристаллов гидрида лития, заключающийся в гидрировании пленки лития атомарным водородом. (*W. Rauch [et al.] // Z. Phys. Chem. 1939. V. 111. P. 650*). Однако указанным способом могут быть выращены мелкие кристаллы гидрида лития в виде пленок.

Известен способ синтеза гидрида лития с последующим выращиванием кристалла методом направленной кристаллизации (а. с. СССР № 615760, G 01 T 1/11. 1977). Однако скорость выращивания монокристаллов невысока и составляет 2 – 5 мм/ч. При больших скоростях растут блочные кристаллы низкого оптического качества.

Наиболее близким способом получения кристаллов гидрида лития является способ с использованием поликристаллического материала (а. с. СССР № 442696, С 09 К 1/04. 1971). Поликристаллический гидрид лития с добавкой висмута и магния загружают в тигель из железа «Армко» длиной 100 – 160 мм и максимальным диаметром 30 – 70 мм. Тигель имеет конусность 1/12 и угол раствора 80°. Тигель помещают в реактор, соединенный с системой очистки водорода. Реактор с поме-



щенным в него тиглем устанавливают в горячей зоне печи, имеющей специальную диафрагму, которая разделяет горячую и холодную зоны. Реактор с тиглем нагревают до 680–740 °С, выдерживают при этой температуре 10 – 24 ч при давлении водорода 2 – 5 атм, а затем ведут выращивание монокристалла путем медленного перемещения из горячей зоны в холодную со скоростью 1 – 2,5 мм/ч.

Однако указанный способ характеризуется низкой скоростью выращивания монокристаллов и не позволяет получать стехиометрические монокристаллы гидрида лития.

Целью настоящего изобретения является ускорение выращивания и улучшение стехиометрии соединения. Указанная цель достигается тем, что синтез ведут при температуре 745 – 825 °С с температурным градиентом по высоте тигля 8 – 10 град/см и давлении водорода или дейтерия 1,8 – 2,1 атм, а направленную кристаллизацию ведут при скорости 7,5 – 15 мм/ч.

Полученные монокристаллы гидрида или дейтерида лития имеют диаметр 35 – 40 мм и длину 30 – 70 мм, характеризуются высокой близкой к 1 стехиометрией по водороду или дейтерию, высокой оптической однородностью по всему объему кристалла, причем скорость их выращивания в 3 – 15 раз выше, чем в известном ранее способе синтеза.

Скорость роста 7,5 – 15 мм/ч определяется рядом факторов. Нижняя граница скорости роста обусловлена тем, что при скоростях протяжки ниже 7,5 мм/ч вводимая дополнительно примесь магния начинает играть не только роль флюса, но и активатора, остается в кристалле и окрашивает их в зеленоватый цвет. В диапазоне скоростей протяжки 7,5 – 15 мм/ч и выше магний играет роль флюса, очищающего растущий кристалл от примесей, в частности от избыточного сверхстехиометрического лития, образуя с последним интерметаллическое соединение, – магний вытесняется вместе с примесями в самую верхнюю часть кристалла, которую после выращивания кристалла скалывают. Однако скорость протяжки, большая чем 15 мм/ч, недопустима по причине сильного искажения фронта кристаллизации по диаметру тигля. Будучи линейным или близким к линейному при скоростях протяжки 7,5 – 15 мм/ч, фронт кристаллизации становится параболическим, если скорость протяжки больше 15 мм/ч. Последнее приводит к появлению оптических неоднородностей в объеме кристалла, ухудшению их опти-

ческих свойств и нарушению стехиометрии в пользу избыточного лития, окрашивающего кристалл гидрида или дейтерида лития в голубой и синий цвет.

*Пример.* Синтез монокристаллов гидрида или дейтерида лития. Тигель изготавливают из железа марки «Армко» длиной 60 – 85 мм и максимальным диаметром 30 – 40 мм. Тигель имеет конусность 1/15 и угол раствора 90°. Загрузку тигля осуществляют в атмосфере осушенного аргона путем двухэтапной заливки жидкого лития, прошедшего вакуумную дистилляцию. Вначале жидким литием заливают 45-50 % объема тигля, 20 – 25 г, затем после затвердевания лития в тигель вводят флюс в виде стружки или порошка магнезия 1,2 – 1,6 мас. % общей массы. Затем производят новую заливку жидкого лития до 80 % объема тигля. Дальнейшее увеличение содержания лития ведет к проливу расплава при последующем гидрировании. Затем проводят загрузку тигля с застывшим, но еще горячим литием в реактор из нержавеющей стали, предварительно нагретый до 150 °С. Затем реактор вакуумируют до  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и вводят в печь, нагретую до 300 °С, в которой проводят вакуумный отжиг лития в течение 1–1,5 ч. После указанных подготовительных операций вакуумную систему перекрывают и в реактор напускают водород или дейтерий, предварительно очищенный путем вымораживания в жидком азоте или очищенный в титановом геттере, при давлении 1,8 – 2,1 атм, а температуру медленно, в течение 30 мин, повышают до 745 – 743 °С у основания тигля и до 810 – 825 °С в верхней части тигля при соблюдении линейного перепада температуры по всей высоте тигля с градиентом 3 – 10 град/см. Гидрирование происходит в течение 1 – 1,5 ч. Для того чтобы давление водорода или дейтерия в процессе гидрирования, который происходит очень активно при температурах 740 – 325 °С, не падало, применяют специальный капиллярный натекаТЕЛЬ с манометрическим контролем и поддерживают давление водорода или дейтерия 1,8 – 2,1 атм. При большем давлении происходит вскипание и пролив продукта. Конец реакции гидрирования через 1 – 1,5 ч определяют с помощью манометра по моменту, начиная с которого литий перестает поглощать водород или дейтерий.

После окончания процесса гидрирования включают тяговый двигатель и осуществляют протяжку печи вверх относительно реактора с тиглем со скоростью 7,5 – 15 мм/ч (с точностью  $\pm 0,04 - 0,06$  мм/ч)

в результате чего тигель, пройдя разделительную диафрагму, поступает в холодную зону печи, имеющую температуру 300 – 400 °С. По окончании процесса печь охлаждают со скоростью 10 – 25 град/ч. Затем реактор с тиглем помещают в аргоновый бокс, где реактор вскрывают, освобождают тигель и легко извлекают из тигля монокристалл гидрида или дейтерида лития путем встряхивания и постукивания.

Полученные монокристаллы обладают следующими физическими свойствами:

|                                        |               |
|----------------------------------------|---------------|
| Размер монокристаллов, мм              | до 40×40×80   |
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>        | 0,76 – 0,77   |
| Диэлектрическая постоянная             | 12            |
| Коэффициент преломления (для 589,2 нм) | 1,985         |
| Стехиометрия по водороду               | 0,998 – 0,999 |

Основным технико-экономическим показателем предложенного способа синтеза монокристаллов гидрида или дейтерида лития является повышенная скорость выращивания монокристаллов, которая в 3 – 15 раз превышает скорость выращивания в известном способе синтеза. Повышенная скорость синтеза обусловлена более высокой температурой синтеза и большей скоростью протяжки.

Кроме этого, преимуществом способа является возможность выращивания высокостехиометрических монокристаллов гидрида или дейтерида лития.

Дополнительным преимуществом предлагаемого способа синтеза монокристаллов гидрида или дейтерида лития является высокая прозрачность получаемых кристаллов, отсутствие избыточного коллоидального лития и, как следствие, более высокая радиационная стойкость, чем у кристаллов, выращенных известным способом. Так, если кристаллы, полученные по известному способу синтеза и применяемые в качестве рабочих веществ термолюминесцентных дозиметров нейтронов на фоне гамма-излучения были устойчивы до доз 10 Мрад, то расчетная устойчивость кристаллов, полученных предлагаемым способом, составляет 12 – 15 Мрад.

Отсутствие сверхстехиометрического лития в монокристаллах гидрида или дейтерида лития обеспечивает также повышенную прозрачность кристаллов в инфракрасном диапазоне и открывает перспективы разработки лазеров, излучающих в области 2 – 3 мкм.

### *Формула изобретения*

Способ выращивания монокристаллов гидрида или дейтерида лития, включающий синтез путем взаимодействия лития с добавкой магния с водородом и последующую направленную кристаллизацию под давлением водорода, отличающийся тем, что, с целью ускорения выращивания и улучшения стехиометрии соединения, синтез ведут при температуре 745 – 325 °С с температурным градиентом по высоте тигля 8 – 10 град/см и давлении водорода или дейтерия 1,8 – 2,1 атм, а направленную кристаллизацию ведут при скорости 7,5 – 15 мм/ч.

### **7.2.3. Способ получения монокристаллов гидрида или дейтерида лития**

*Б. В. Шульгин, Ф. Ф. Гаврилов, О. И. Тютюнник, В. И. Тютюнник.* Авторское свидетельство СССР № 1075756 от 22 октября 1983 г., МПК: G 01 T 1/11, C 01 K 1/04

Изобретение относится к технологии выращивания активированных монокристаллов гидрида или дейтерида лития, используемых для сцинтилляционной и люминесцентной регистрации ионизирующих излучений, а также для регистрации ультрафиолетового излучения.

Известен способ получения монокристаллов гидрида лития методом направленной кристаллизации с активацией германием и хромом путем направленной кристаллизации расплава (а. с. СССР № 615760, СОТ 1/11, 1977). Однако указанным способом не могут быть получены кристаллы с равномерным распределением примеси вследствие возможности спонтанного образования сегрегации примеси.

Известен способ применения ультразвука для обеспечения лучшей гомогенизации продукта (Ультразвук. Маленькая энциклопедия / ред. *И. П. Галямин*. М.: Советская энциклопедия, 1979. 425 с). Однако этот способ не пригоден для выращивания монокристаллов гидрида лития с равномерным распределением примеси, поскольку он не включает необходимую последовательность операций при определенных температурных и барометрических режимах.

Наиболее близким к заявляемому способу является способ получения монокристаллов гидрида лития, включающий синтез соединения путем гидрирования лития с добавкой активатора и направленную кристаллизацию под давлением водорода (а. с. СССР № 442696, С 09 К 1/04.

1971). Поликристаллический гидрид лития с добавкой загружают в тигель. Реактор с помещенным в него тиглем устанавливают в горячей зоне печи, а затем ведут выращивание кристалла медленным перемещением из горячей зоны в холодную. Однако указанный способ характеризуется образованием сегрегации и не позволяет получать кристаллы высокого оптического качества с равномерным распределением примеси.

Целью изобретения является повышение оптического качества кристаллов за счет равномерного распределения активирующих примесей по объему кристалла. Поставленная цель достигается тем, что в способе получения монокристаллов гидрида или дейтерида лития, включающем синтез соединения путем гидрирования лития с добавкой и последующую направленную кристаллизацию под давлением водорода (дейтерия), литий с добавкой активатора дважды подвергают ультразвуковой обработке в кавитационном режиме с частотой 20 – 22 кГц перед гидрированием при 290 – 300 °С в течение 10 – 25 мин и после него при температуре 740 – 825 °С в течение 30 – 45 мин.

Равномерное распределение активирующей примеси определяется рядом факторов. Оно зависит от характера распределения активатора в исходном расплаве. Для обеспечения равномерного распределения активатора расплав подвергают ультразвуковой обработке в кавитационном режиме. В качестве материала для волновода выбирают молибден, так как он кавитационно стоек, не загрязняет исходный литий и не вступает в химические реакции с водородом. Для первичной обработки ультразвуком требуется 10 – 25 мин. Меньшее время недостаточно для перемешивания расплава и обеспечения гомогенизации лития и активатора при 290 – 300 °С. При времени ультразвуковой обработки расплава лития с активатором более 25 мин улучшения качества продукта не происходит.

Температура первичной обработки расплава менее 290 °С приводит к увеличению вязкости расплава, увеличению времени обработки, т. е. к удорожанию технологии. Большая, чем 300 °С, температура ведет к увеличению потерь лития и уменьшению выхода продукции.

После гидрирования повторную ультразвуковую обработку расплава гидрида лития проводят в течение 30 – 45 мин, что вызывает дополнительное перемешивание расплава при 740 – 825 °С и обеспечивает гомогенизацию расплава гидрида лития и активатора, благодаря ультра-

звуковому диспергированию активирующей примеси. Обработка ультразвуком менее 30 мин недостаточна, так как остаются регулярные сегрегации примеси. Обработка более 45 мин не вызывает улучшения качества продукта и приводит к удорожанию технологии. При температуре ниже  $740\text{ }^{\circ}\text{C}$  время гомогенизации расплава возрастает (в 1,5 – 2,0 раза при температуре  $680\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что ведет к удорожанию технологии. Ультразвуковая обработка при температуре выше  $825\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводит к улучшению качества продукта и снижает надежность печной установки из-за возрастающей опасности работать с водородом под давлением 1,8 – 2,1 атм при  $T = 825\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Частота ультразвуковой обработки, равная 20 – 22 кГц, соответствует стандартной частоте, применяемой обычно в ультразвуковой технике.

*Пример.* Тигель изготавливают из железа марки «Армо» длиной 60 – 85 см и максимальным диаметром 30 – 40 мм. Он имеет конусность 1/15 и угол раствора  $90^{\circ}$ . Загрузку тигля осуществляют в вакууме  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  мм рт. ст. путем заливки жидкого лития в количестве 40 – 50 г через прогреваемый трубопровод из вакуумированного сосуда, в котором расплавленный литий при температуре  $220\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$  проходит ультразвуковую обработку, очищаясь в течение 1 – 1,5 ч от окислов, нитридов и гидроокиси. Активатор (например, сурьму или висмут) заранее помещают в тигель в виде (частиц) зерен размером 0,1 – 1,0 мм в количестве 0,1 – 1,0 г. Затем тигель с застывшим, но горячим литием загружают в реактор из нержавеющей стали, нагретый до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Реактор вакуумируют до  $5\cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и вводят в печь, нагретую до  $290\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в которой проводят вакуумный отжиг лития в течение 1 – 1,5 ч. В конце отжига расплавленный литий и активатор подвергают ультразвуковой обработке при  $290\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  с частотой 22 кГц в течение 10–15 мин для обеспечения полного смачивания частиц активатора жидким литием и для диспергирования активирующей примеси в литиевом расплаве. После этого систему перекрывают и в реактор напускают водород или дейтерий, после предварительной их очистки вымораживанием в жидком азоте или с помощью титанового геттера, при давлении 1,8 – 2,1 атм, а температуру медленно в течение 25 – 30 мин повышают до  $745\text{--}748\text{ }^{\circ}\text{C}$  у основания тигля и до  $810\text{--}825\text{ }^{\circ}\text{C}$  в верхней части тигля при соблюдении линейного пе-

репада температуры по высоте тигля с градиентом 8 – 10 град/см. Гидрирование проводят в течение 1,0–1,5 ч. Для поддержания давления водорода применяют капиллярный натекаль с манометрическим контролем и поддерживают давление водорода или дейтерия 1,0 – 2,1 атм на протяжении всего гидрирования. При большем давлении происходит вскипание и пролив продукта. Конец реакции определяют с помощью манометра, когда литий перестает поглощать водород. Затем при установившемся давлении расплав гидрида лития с активатором в тигле обрабатывают ультразвуком в течение 30 – 40 мин с частотой 22 МГц через молибденовый волновод, перемещаемый по высоте тигля в кавитационном режиме. По окончании обработки волновод выводят из контакта с расплавом, включают тяговый двигатель и осуществляют протяжку печи вверх относительно реактора с тиглем со скоростью 7,5 – 15,5 мм/ч (с точностью 0,04 – 0,06 мм/ч). Тигель поступает в холодную зону печи, имеющую температуру 300 – 400 °С. По окончании процесса печь охлаждают со скоростью 10 – 25 град/ч. Полученные кристаллы обладают следующими свойствами:

|                                                  |             |
|--------------------------------------------------|-------------|
| Размер, мм                                       | до 40×40×80 |
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>                  | 0,77 – 0,79 |
| Диэлектрическая постоянная                       | 12 ± 0,2    |
| Коэффициент преломления (для $\lambda$ 589,2) нм | 1,985       |

Основным технико-экономическим показателем предложенного способа активации монокристаллов гидрида лития является повышенная степень однородности активации монокристаллов (неоднородность концентрации примеси, т. е. площадь, занятая сегрегациями, приходящаяся на единицу поверхности (1 см<sup>2</sup>) скола, не превышает 7 – 10 %. Дополнительным показателем является увеличение выхода люминесценции кристаллов гидрида (дейтерида) лития в 1,2 – 1,4 раза из-за предотвращения эффекта концентрационного тушения, обычно возникающего в примесных сегрегациях. Радиационная стойкость кристаллов, как неактивированных, так и активированных, повышается в 1,2 – 1,5 раз вследствие уменьшения числа сегрегации предколлоидального лития, являющихся причиной низкой стойкости гидрида лития к действию ультрафиолетового и видимого света. Степень однородности распределения активатора в 1,5 – 2 раза выше, чем в известном способе.

### *Формула изобретения*

Способ получения монокристаллов гидрида или дейтерида лития, включающий синтез соединения путем гидрирования лития с добавкой активатора и последующую направленную кристаллизацию под давлением водорода (дейтерия), отличающийся тем, что, с целью повышения оптического качества за счет равномерного распределения активирующих примесей по объему кристалла, литий с добавкой активатора дважды подвергают ультразвуковой обработке в кавитационном режиме с частотой 20 – 22 кГц перед гидрированием при 290 – 300 °С в течение 10 – 25 мин и после него при температуре 740 – 825 °С в течение 30 – 45 мин.

#### **7.2.4. Способ выращивания монокристаллов дейтерида лития**

*В. М. Жуков, Т. А. Бетенекова, Н. А. Завьялов, А. Л. Красовский, М. В. Куц, В. А. Пустоваров, С. О. Чолах и Б. В. Шульгин.* Авторское свидетельство СССР № 1317995 от 27 марта 1984 г., МПК: С 30 В 15/00, 29/10

Изобретение относится к технологии получения монокристаллических веществ и позволяет повысить радиационную стойкость монокристаллов дейтерида лития. Монокристаллы дейтерида лития выращивают методом *Чохральского* из дейтерированного расплава лития на монокристаллическую затравку из дейтерида лития при угловой скорости вращения ее 1 – 5 об/мин и скорости вытягивания 2 – 7 мм/ч при 800 – 825 °С и давлении дейтерия 1,5 – 2,0 атм. Предложенным способом получают монокристаллы дейтерида лития размером до 80 мм в диаметре и длиной до 100 мм и более, характеризующиеся высокими оптическими характеристиками и повышенной по сравнению с кристаллами дейтерида лития, полученными известным способом, радиационной стойкостью при облучении гамма-квантами и тепловыми нейтронами.

Целью изобретения является повышение радиационной стойкости монокристаллов дейтерида лития.

*Пример.* Ванну из нержавеющей стали (100×100×100 мм), тщательно промытую последовательно ацетоном и спиртом, помещают в бокс с аргоном, затем в нее загружают металлический литий чистотой 99,99 мас. % и ставят для расплавления лития на электрическую плитку. В процессе плавления лития добавляют новые кусочки металла до того



момента, пока расплав не займет 5/6 объема ванны, 1/6 объема ванны оставляют незаполненным с учетом расширения расплава в процессе дейтерирования. В процессе плавления лития на поверхности расплава образуется пленка загрязняющих литий соединений (нитриды, окислы), которую удаляют механическим путем. Ванну убирают с плитки, после затвердения расплава закрывают плотно крышкой, извлекают из бокса и устанавливают в вакуумную камеру ростовой установки. Затем снимают крышку с ванны, камеру закрывают фланцем и вакуумируют до  $5 \cdot 10^{-5}$  атм.

Процесс вакуумного отжига лития при 200 °С проводят в течение 1,0 – 1,5 ч, затем отключают вакуумную систему, напускают дейтерий до 1,5 – 2,0 атм. и поднимают температуру до 600 °С. После этого ступенчато, через 10 °С, поднимают температуру, чтобы зафиксировать начало процесса дейтерирования. При 630 – 650 °С начинается процесс дейтерирования, который сопровождается резким увеличением температуры.

В этот момент дозированно вводят дейтерий до 2,0 атм и строго контролируют температуру. Процесс дейтерирования протекает 7 – 10 мин. После его прекращения устанавливают температуру 710 – 750 °С и выдерживают 5 – 7 ч.

Завершение процесса дейтерирования определяют по манометру, затем устанавливают температуру роста 800 °С, опускают шток с монокристаллической затравкой из дейтерида лития до момента ее соприкосновения с поверхностью расплава, и включают тяговый и вращательный двигатели штока. Для исключения процесса образования нескольких центров кристаллизации на поверхности затравки создают «узкую шейку» из монокристаллической затравки из дейтерида лития диаметром 22 мм при скорости вращения  $\omega = 8$  об/мин и скорости вытягивания  $V = 12$  мм/ч. После образования «шейки» постепенно уменьшают скорость вращения и вытягивания и окончательно устанавливают их в зависимости от того, каких размеров кристаллы необходимо вырастить.

После достижения уровня расплава до отметки на внутренней стенке ванны, соответствующей минимальному количеству расплава, отключают систему вращения, а вытягивание кристалла продолжают в течение 1,0 – 1,5 ч. В дальнейшем, не вынимая кристалла из камеры, его отжигают при 550 °С и давлении дейтерия 3 – 4 атм в течение 10 – 15 сут с целью восстановления стехиометрии кристалла.

Процесс дейтерирования и роста контролируют по контрольно-измерительным приборам и визуально через смотровое окно во фланце камеры. При скорости вращения 1,4 об/мин и скорости вытягивания 7 мм/ч был получен монокристалл дейтерида лития диаметром 80 мм и высотой 100 мм.

В табл. 7.1 представлены данные по зависимости размера и качества монокристаллов дейтерида лития, полученных по данному способу, от условий проведения процесса. В табл. 7.2 представлены данные по радиационной стойкости монокристаллов дейтерида лития, полученных известным и предлагаемым способами, характеризуемой коэффициентом поглощения кристалла в области прозрачности ( $\alpha$ ) и эффективностью возбуждения люминесценции кристалла ( $\eta$ ).

Облучение проводят гамма-квантами и тепловыми нейтронами реактора ИВВ-2.

Таким образом, при облучении равными дозами нейтронного или гамма-излучения монокристаллы дейтерида лития, полученные по данному способу, имеют более низкий коэффициент поглощения и более высокую эффективность возбуждения люминесценции, что указывает на их повышенную радиационную стойкость.

Таблица 7.1

Зависимость размера и качества монокристаллов LiD  
от условий проведения процесса

| Температура, °C | Скорость вращения, об/мин | Скорость вытягивания, мм/ч | Давление дейтерия, атм | Диаметр кристалла, мм | Качество кристалла                                        |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| 720             | 1,4                       | 5                          | 2,0                    | 60                    | Поликристалл                                              |
| 800             | 1.4                       | 7                          | 2,0                    | 80                    | Монокристалл, зеркальный скол по всей высоте и диаметру   |
| 825             | 2,0                       | 6                          | 2,0                    | 75                    | Монокристалл                                              |
| 850             | 3,0                       | 4                          | 1,0                    | 53                    | Сильно оплавляе-<br>тся затравка, кри-<br>сталл не растет |
| 800             | 5,0                       | 2                          | 1,5                    | 32                    | Монокристалл                                              |
| 815             | 1,8                       | 3                          | 2,0                    | 71                    | Монокристалл                                              |

Таблица 7.2

**Данные по радиационной стойкости  
монокристаллов дейтерида лития**

| Вид и доза облучения      | Коэффициент поглощения $\kappa$ и световыход $\eta$ |                   |                             |                   |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
|                           | Известный способ                                    |                   | Предлагаемый способ         |                   |
|                           | $\kappa$ , см <sup>-1</sup>                         | $\eta$ , отн. ед. | $\kappa$ , см <sup>-1</sup> | $\eta$ , отн. ед. |
| До облучения              | 10                                                  | 100               | 5                           | 100               |
| Доза, Мрад:               | <i>Гамма-облучение</i>                              |                   |                             |                   |
| 1                         | 10                                                  | 90                | 5                           | 95                |
| 5                         | 20                                                  | 50                | 8                           | 60                |
| 25                        | 35                                                  | 30                | 14                          | 40                |
| 100                       | 75                                                  | 12                | 20                          | 20                |
| Флюенс, 1/см <sup>2</sup> | <i>Нейтронное облучение</i>                         |                   |                             |                   |
| 10 <sup>11</sup>          | 10                                                  | 100               | 5                           | 100               |
| 10 <sup>12</sup>          | 10                                                  | 90                | 5                           | 100               |
| 10 <sup>13</sup>          | 18                                                  | 60                | 7                           | 75                |

*Формула изобретения*

Способ выращивания монокристаллов дейтерида лития кристаллизацией из расплава с последующим отжигом, отличающийся тем, что, с целью повышения радиационной стойкости получаемых монокристаллов, кристаллизацию проводят на монокристаллическую затравку из дейтерида лития при угловой скорости вращения ее 1 – 5 об/мин и скорости вытягивания 2 – 7 мм/ч при 800 – 825 °С и давлении дейтерия 1,5 – 2,0 атм.

**7.2.5. Способ получения монокристаллов литиевых соединений**

*В. А. Пустоваров, Н. А. Завьялов, Т. А. Бетенекова, Ф. Ф. Гаврилов.* Авторское свидетельство СССР № 1088414 от 10 января 1983 г., МПК: С 30 В 11/00

Изобретение относится к технологии получения монокристаллических оптических материалов, применяемых в качестве люминофоров, рентгенолюминофоров, термолюминесцентных тканезквивалентных дозиметров (ТДД), в частности к получению монокристаллов карбоната лития (Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

Известен способ получения монокристаллов карбоната лития (Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) путем кристаллизации из водного раствора (*A. Zeman // Acta Crystallographica. 1957. V. 10. P. 664*). Из пересыщенного водного рас-

творя за счет изменения температуры происходит спонтанная кристаллизация и рост кристаллов. При использовании такого способа выращенные кристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  имеют вид тонких узких пластинок ( $0,25 \times 0,03 \times 0,1$  мм), оказываются блочными, хрупкими, трудно поддаются шлифовке, полировке и не обеспечивают необходимого поглощения при регистрации рентгеновского излучения. Тонкие пластинки  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  не могут найти практического применения в дозиметрии. Для этого необходимо использовать около 2000 аналогичных пластинок, чтобы из них приготовить слоистый кристалл толщиной, необходимой для поглощения рентгеновского излучения. Но, очевидно, что в таком слоистом кристалле большой процент собственного излучения будет испытывать рассеяние на границах слоев.

Известен способ получения монокристаллов литиевых соединений, например, гидрида (дейтерида) лития ( $\text{LiH(D)}$ ), методом направленной кристаллизации из расплава со скоростью 7,5 – 15 мм/ч, температуре расплава 745 – 825 °С и давлении водорода 1,9 – 2,1 атм (а. с. СССР № 826765, С 30 В 11/02, 29/10. 1979). Однако указанный способ не может быть использован для получения кристаллов карбоната лития из-за различия физико-химических свойств гидрида (дейтерида) лития и карбоната лития.

Известен способ получения монокристаллов литиевых соединений, например,  $\text{LiOH}$ , в графитовом тигле, направленной кристаллизацией из расплава со скоростью 3 – 4 мм/ч, температуре расплава 490 – 500 °С и давлении аргона 2,0 – 2,2 атм (а. с. СССР № 752875, С 30 В 11/02, 29/10. 1978).

Монокристаллы  $\text{LiOH}$  могут являться аналогами карбоната лития с точки зрения их использования в качестве рабочего вещества люминофоров, ТЛД-дозиметров. Они имеют эффективный порядковый номер ( $Z_{\text{эф}} = 7,13$ ), близкий к эффективному порядковому номеру биологической ткани ( $Z_{\text{эф}} = 7,42$ ) из всех известных соединений, применяемых в качестве рабочего вещества в ТДЛ-дозиметрах. Но для снижения ошибки измерения поглощенной дозы в биологической ткани необходимы соединения с  $Z_{\text{эф}}$ , равным  $Z_{\text{эф}}$  ткани. Таким соединением является  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Область прозрачности у  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  гораздо шире ( $E < 7,8$  эВ), чем у  $\text{LiOH}$  ( $E < 6,2$  эВ), что может найти применение для эталонных люминофоров, работающих в ультрафиолетовой области. Кроме того,

монокристаллы LiOH имеют большой коэффициент поглощения для собственного излучения ( $\alpha > 100 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda > 300 \text{ нм}$ ). Монокристаллы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  не получают при указанных известных режимах кристаллизации.

Целью настоящего изобретения является получение крупных тканезквивалентных монокристаллов карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), имеющего низкий коэффициент поглощения в области прозрачности. Поставленная цель достигается тем, что процесс ведут со скоростью 4 – 5 мм/ч при температуре расплава 790 – 800 °С и давлении аргона 4,5 – 5,0 атм. При скорости процесса более 5 мм/ч и температуре расплава выше 800 °С или ниже 790 °С образуются поликристаллические слитки. При скорости процесса менее 4 мм/ч в 1,3 раза снижается производительность.

Используемое в предлагаемом способе выращивания монокристаллов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  давление очищенного аргона 4,5 – 5,0 атм обусловлено тем, что при более низком давлении карбонат лития при температуре 610 °С начинает разлагаться с образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , что может привести к образованию в кристалле фазы окиси лития. При более высоком давлении разложения не происходит, но неоправданно увеличивается расход аргона.

*Пример.* Для получения монокристаллов карбоната лития в качестве исходного сырья использовался порошок  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  марки ОСЧ, предварительно обезвоженный путем прокаливания в течение 1 ч при 200 °С при вакууме до  $10^{-3}$  мм рт. ст. Направленную кристаллизацию  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  проводили в графитовом тигле, графит марки ГМЗ-ОСЧ. Тигель помещали в реактор из нержавеющей стали, который подсоединялся в механической системе, обеспечивающей медленное опускание тигля со скоростью 4 – 5 мм/ч из горячей зоны печи в холодную через специальную разделительную диафрагму. Температуру расплава поддерживали равной 790 – 800 °С при давлении очищенного аргона 4,5 – 5,0 атм.

Полученные результаты представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

## Результаты получения монокристаллов карбоната лития

| Опыт | Режим направленной кристаллизации                               | Характеристика кристалла                                                                                                        | Метод анализа                                                                                                |
|------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1    | 2                                                               | 3                                                                                                                               | 4                                                                                                            |
| 1    | Давление аргона 4,5 атм;<br>$T = 790\text{ }^{\circ}\text{C}$   | Монокристаллы диаметром 35 мм и высотой 60 мм                                                                                   | Проверка на монокристалличность проводилась рентгеновским методом. Снимали лауэграммы по методу «на просвет» |
|      |                                                                 | Оптически прозрачные $\alpha = 0,20\text{ см}^{-1}$ при $\lambda > 200\text{ нм}$                                               | Снятие спектров поглощения на спектрометре УФ-5260                                                           |
|      |                                                                 | Однофазные (без включений фазы $\text{Li}_2\text{O}$ )                                                                          | Рентгенофазовый анализ на рентгеновском аппарате «ДРОН-1»                                                    |
|      |                                                                 | Без механических дефектов (напряжений, трещин)                                                                                  | Метод двойного лучепреломления                                                                               |
| 2    | Давление аргона 4,5 атм;<br>$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , | То же качество, что и в п.1                                                                                                     | Те же методы анализа, что и в п.1                                                                            |
| 3    | Давление аргона 5 атм;<br>$T = 790\text{ }^{\circ}\text{C}$     | То же качество, что и в п.1                                                                                                     | Те же методы анализа, что и в п.1                                                                            |
| 4    | Давление аргона 5 атм;<br>$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$     | То же качество, что и в п.1                                                                                                     | Те же методы анализа, что и в п.1                                                                            |
| 5    | Давление аргона 4 атм;<br>$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$     | Ухудшение прозрачности, $\alpha = 15 - 20\text{ см}^{-1}$ , $\lambda > 200\text{ нм}$ Появление микрофазы $\text{Li}_2\text{O}$ | Снятие спектров поглощения на УФ-5260. Рентгенофазовый анализ на «ДРОН-1                                     |

| 1  | 2                                                                | 3                                                                                                                                                                                | 4                                                                                             |
|----|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6  | Давление<br>аргона 5,5 атм.<br>$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ | Непроизводительный<br>расход аргона (качество<br>кристалла хорошее)                                                                                                              |                                                                                               |
| 7  | Скорость<br>выращивания<br>3 мм/ч                                | Снижается производи-<br>тельность в 1,3 раза.<br>Оптически прозрачные<br>$\kappa = 0,20\text{ см}^{-1}$<br>при $\lambda > 200\text{ нм}$                                         | Снятие спектров поглощения<br>на УФ-5260                                                      |
| 8  | Скорость<br>выращивания<br>6 мм/ч                                | Образуется несколько<br>центров кристаллизации<br>и вырастают поликри-<br>сталлы. Оптическая<br>прозрачность: $\kappa = 20 -$<br>$40\text{ см}^{-1}$ , $\lambda > 200\text{ нм}$ | Рентгеноструктурный анализ<br>(снятие лауэграмм).<br>Снятие спектров поглощения<br>на УФ-5260 |
| 9  | Температура<br>расплава $770\text{ }^{\circ}\text{C}$            | Вырастает<br>поликристалл                                                                                                                                                        | Визуальное наблюдение                                                                         |
| 10 | Температура<br>расплава $810\text{ }^{\circ}\text{C}$            | Из 4 опытов роста<br>выросло 3 поликристал-<br>ла, появление<br>микрофазы $\text{Li}_2\text{O}$                                                                                  | Рентгенофазовый анализ<br>«ДРОН-1»                                                            |
| 11 | Неочищенный<br>аргон                                             | Загрязнение примесями<br>монокристаллов $\text{Li}_2\text{CO}_3$                                                                                                                 | Спектральный анализ<br>по абсорбционному методу<br>плазменной фотометрии                      |

### Свойства полученных монокристаллов $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :

|                                                           |                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Структура – моноклинная сингония:                         | $a = 8,39\text{ \AA}$ ; $b = 5,00\text{ \AA}$ ;<br>$c = 6,21\text{ \AA}$ ; $L_{\beta} = 114,5\text{ \AA}$ . |
| Показатель преломления (для $\lambda = 599,2\text{ нм}$ ) | $n_{\alpha} = 1,428$ ; $n_{\beta} = 1,567$ ;<br>$n_{\gamma} = 1,572$ .                                      |
| Край оптического поглощения при 295 К, эВ                 | 7,8                                                                                                         |
| Плотность при 295 К, г/см <sup>3</sup>                    | 3,11                                                                                                        |
| Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$                 | 732                                                                                                         |

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать крупные монокристаллы карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) размером  $\varnothing 35$ ,  $l = 60\text{ мм}$ , имеющие малый коэффициент поглощения в области прозрачности ( $\kappa = 0,20\text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda > 200\text{ нм}$ ) в 50 раз меньше, чем у кристаллов  $\text{LiOH}$  ( $\kappa = 100\text{ см}^{-1}$ ;  $\lambda > 300\text{ нм}$ ), и  $Z_{\text{эф}} \text{Li}_2\text{CO}_3$  (7,53) близко к  $Z_{\text{эф}}$  биологической ткани (7,42) по сравнению с  $Z_{\text{эф}} \text{LiOH}$  (7,13).

В предлагаемом способе используется аппаратура той же стоимости (дешевая), что и для выращивания монокристаллов  $\text{LiOH}$ . В случае выращивания монокристаллов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в 10 – 15 раз требуется меньше времени (1 ч) на обезвоживание соли  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , чем соли  $\text{LiOH}$ , вследствие меньшей химической активности карбоната лития.

Получение крупных монокристаллов с малым коэффициентом поглощения в области прозрачности по данному способу открывает возможность разработки на основе монокристаллов карбоната лития тканезквивалентных термолюминесцентных дозиметров рентгеновского излучения на фоне гамма-излучения.

#### *Формула изобретения*

Способ получения монокристаллов литиевых соединений направленной кристаллизацией из расплава в графитовом тигле, в атмосфере аргона, отличающийся тем, что, с целью получения крупных, тканезквивалентных монокристаллов карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , имеющих низкий коэффициент поглощения в области прозрачности, процесс ведут со скоростью 4 – 5 мм/ч при температуре расплава 790 – 800 °С и давлении аргона 4,5 – 5,0 атм.

#### **7.2.6. Способ получения неорганического люминофора-сцинтиллятора на основе гидрида лития**

Ф. Ф. Гаврилов, В. Д. Пирогов, С. О. Чолах, Б. В. Шульгин. Авторское свидетельство СССР № 318302. 22 июля 1971 г., МПК: С 09 К 1/04

Изобретение относится к технологии изготовления неорганических люминофоров-сцинтилляторов, используемых для дозиметрии альфа-излучения и нейтронов.

Известен способ получения неорганического люминофора-сцинтиллятора на основе гидрида лития путем гидрирования лития с активацией состава магнием.

Цель изобретения – увеличение яркости свечения люминофора. Для этого в предлагаемом способе в состав наряду с магнием вводят висмут. Магний и висмут берут в количестве 0,01 – 15 % от веса основного вещества. Это увеличивает выход люминесценции неорганического люминофора-сцинтиллятора в 2 – 3 раза по сравнению с противопоставленным люминофором на основе  $\text{LiH:Mg}$ .



*Пример.* В тигель из железа «Армко» загружают металлический литий и добавляют активаторы: Bi – 5 %, Mg – 2 % в пересчете на общий вес получаемого LiH. Тигли помещают в вакуумированный реактор, подключенный к водородной системе, и проводят гидрирование лития при 690 – 700 °С под давлением водорода 6 – 8 атм в течение 4 – 6 ч. Затем температуру тигля понижают со скоростью 10 – 60 град/ч до комнатной для получения готового продукта в виде монокристаллов.

Люминесцентные и сцинтилляционные свойства LiH:Bi,Mg:

|                                                                                                                |                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Максимум спектра люминесценции, нм                                                                             |                   |
| при комнатной температуре                                                                                      | 550               |
| при температуре жидкого азота                                                                                  | 540               |
| Длительность высвечивания, мкс                                                                                 |                   |
| при комнатной температуре                                                                                      | 4 – 7             |
| при температуре жидкого азота                                                                                  | 6–12              |
| Выход люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 365 нм составляет                                    |                   |
| относительно неактивированного LiH                                                                             | 3                 |
| относительно LiH·Bi                                                                                            | 1,5               |
| относительно уранового стекла                                                                                  | 2                 |
| Сцинтилляционная эффективность регистрации альфа-излучения (альфа-источник <sup>239</sup> Pu) относительно CsI | порядка 5 %       |
| Зависимость выхода люминесценции от энергии протонов в пределах 150 – 1000 кэВ                                 | близка к линейной |

#### *Формула изобретения*

1. Способ получения неорганического люминофора-сцинтиллятора на основе гидрида лития путем гидрирования лития с добавлением магния, отличающийся тем, что, с целью увеличения яркости свечения люминофора, наряду с магнием в состав вводят висмут.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что магний и висмут вводят в количествах 0,01 – 15 % от веса основного вещества.

Позднее этот способ был усовершенствован с целью получения активированных Bi и Mg монокристаллических детекторов на основе LiH с равномерным распределением примесей по кристаллу. Описание модифицированного способа приведено ниже.

#### **7.2.7. Способ получения люминофора на основе гидрида лития**

Ф. Ф. Гаврилов, В. Д. Пирогов и Б. В. Шульгин. Авторское свидетельство СССР № 442696 от 14 мая 1974 г., МПК: С 09к 1/04 В 01 J 17/06

Изобретение относится к технологии получения неорганического люминофора на основе гидрида лития, используемого для регистрации электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазонов, а также для регистрации рентгеновского, нейтронного и альфа-излучения.

Известен способ получения неорганического люминофора на основе гидрида лития, активированного висмутом и магнием, путем медленного охлаждения расплава. Однако полученные люминофоры характеризуются неравномерным распределением активирующей примеси (висмута и магния) по объему монокристаллического образца.

Цель изобретения – получение люминофора в виде монокристалла с равномерным распределением активатора. Для этого кристаллизацию ведут в тигле, опускающемся со скоростью 1 – 2,5 мм/ч при давлении водорода в нем 2 – 5 атм и температуре 680 – 740 °С.

Полученный люминофор на основе гидрида лития LiH:Mg,Bi имеет размеры  $\varnothing$  40 – 60 мм и длину 70 – 120 мм, характеризуется высокой яркостью свечения, равномерным распределением активатора по объему образцов и пониженным содержанием загрязняющих примесей.

*Пример.* Синтез монокристаллов люминофора LiH:Mg,Bi ведут по методу опускающегося тигля. Поликристаллический гидрид лития (30 – 85 г), активированный висмутом и магнием (0,5 – 3 г), загружают в тигель из железа «Армко» длиной 100 – 160 мм и максимальным диаметром 30 – 70 мм. Тигель имеет конусность 1/12 и угол раствора 80°. Тигель помещают в реактор, соединенный с системой очистки водорода. Реактор с помещенным в него тиглем устанавливают в горячей зоне печи, имеющей специальную диафрагму, которая разделяет горячую и холодную зоны. Реактор с тиглем нагревают до 680 – 740 °С, выдерживают при этой температуре 10 – 24 ч при давлении водорода 2 – 5 атм, а затем медленно перемещают из горячей зоны в холодную со скоростью 1 – 2,5 мм/ч. По окончании процесса печь охлаждают со скоростью 10 – 20 град/ч.

Конструкция тигля позволяет легко извлекать из него выращенные монокристаллические образцы люминофора. Полученные монокристаллы характеризуются следующими параметрами:

|                                                    |           |
|----------------------------------------------------|-----------|
| Размер монокристаллов LiH:Mg,Bi, мм                | 35x35x90  |
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>                    | 0,76-0,80 |
| Диэлектрическая постоянная                         | 10 – 12   |
| Коэффициент преломления (для $\lambda = 589,2$ нм) | 1,984     |

|                                                                                     |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Максимум спектра фотолюминесценции                                                  |             |
| при комнатной температуре, нм                                                       | 550         |
| при температуре жидкого азота, нм                                                   | 540         |
| Максимум спектра рентгенолюминесценции, нм                                          | 537         |
| Интенсивность люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 365 нм составляет |             |
| относительно LiH:Mg или LiH:Bi                                                      | 1,5 + 1,75  |
| относительно мелкокристаллических образцов LiH:Mg,Bi                                | 1,05 – 1,25 |

### *Формула изобретения*

Способ получения люминофора на основе гидрида лития, активированного висмутом и магнием, направленной кристаллизацией в тигле под давлением водорода, отличающийся тем, что с целью получения люминофора в виде монокристалла с равномерным распределением активатора, кристаллизацию ведут в тигле, опускающемся со скоростью 1 – 2,5 мм/ч при давлении водорода в нем 5 атм и температуре 680 – 740 °С.

### *7.2.8. Сцинтиллятор на основе гидрида лития*

Ф. Ф. Гаврилов, Г. И. Терентьев, Б. В. Шульгин, С. О. Чолах. Авторское свидетельство СССР № 430736 от 7 февраля 1974 г., МПК: G 01 T 1/102

Изобретение относится к области регистрации нейтронов сцинтилляционным методом. Наиболее широкое распространение в сцинтилляционной технике получили косвенные методы детектирования нейтронов либо путем регистрации тяжелых заряженных частиц, возникающих при ядерных реакциях расщепления или деления ядер нейтронами либо путем регистрации ядер отдачи в водородсодержащих радиаторах.

Известны сцинтилляторы на базе гидрида лития, в частности LiH:Mg неактивированный. Однако эти сцинтилляторы не обеспечивают высокой сцинтилляционной эффективности регистрации нейтронов по (n, α)-реакции. Сцинтилляторы LiH:Mg имеют также неудовлетворительное энергетическое разрешение. Пик в амплитудном распределении альфа-сцинтилляций отсутствует. Кроме того, излучение такого сцинтиллятора лежит в желто-красной области спектра 560 – 640 нм и коэффициент согласования его со спектральной чувствительностью обычно используемых фотоумножителей с сурьмяно-цезиевыми фотокатодами невелик ( $K_{\text{согл}} \leq 0,3$ ).

Цель изобретения – разработка сцинтиллятора на базе LiH, обладающего наименьшей из всех неорганических сцинтилляторов чувствительностью к гамма-фону и имеющего повышенную эффективность регистрации нейтронов (по реакции  $(n, \alpha)$  или по протонам отдачи), удовлетворительное энергетическое разрешение и высокий коэффициент согласования спектра световой вспышки сцинтилляции и спектральной чувствительности фотоумножителя с сурьмяно-цезиевым фотокатодом ( $K_{\text{согл}}$ ).

Это достигается тем, что сцинтиллятор имеет следующий состав, мас. %: LiH – 95 – 99,99;  $\text{CeF}_3$  – 0,01 – 5. Введение церия в виде ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , играющего роль активатора, в 10–15 раз повышает эффективность регистрации нейтронов по реакции  $(n, \alpha)$ , обеспечивает удовлетворительное (для счетного режима работы) энергетическое разрешение 125 – 130 % и повышенный  $K_{\text{согл}} = 0,6 – 0,7$ .

*Пример 1.* Сцинтиллятор на базе LiH. Состав сцинтиллятора, мас. %: LiH – 98,5 – 99,5;  $\text{CeF}_3$  – 0,5 – 1,5. Сцинтиллятор LiH: $\text{CeF}_3$  используется в виде монокристалла. Выращивание монокристаллов ведут по методу *Стокбаргера–Бриджмена*. Физические свойства:

|                                                                        |               |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>                                        | 0,78 – 0,80   |
| Постоянная решетки, А                                                  | 4,085         |
| Молекулярный вес                                                       | 7,498         |
| Температура Дебая, К                                                   | 815           |
| Эффективный атомный номер                                              | 2,73          |
| Диэлектрическая постоянная                                             | 12            |
| Температура плавления, °С                                              | 690           |
| Состав LiH: $\text{CeF}_3$                                             | гигроскопичен |
| Коэффициент преломления                                                | 1,89          |
| Спектр сцинтилляционной вспышки, нм                                    | 400 – 520     |
| Коэффициент согласования $K_{\text{согл}}$ (ФЭУ 29)                    | 0,6 – 0,67    |
| Сцинтилляционная эффективность относительно LiH Mg (альфа-возбуждение) | 10 – 12       |
| Время высвечивания, мкс                                                | 2 – 4         |
| Энергетическое разрешение, %                                           | 120 – 130     |

Для измерения сцинтилляционных характеристик использовался ФЭУ-38 и многоканальный анализатор АИ-128 при коэффициенте усиления 60, времени набора информации 5 мин, альфа-источник –  $^{239}\text{Pu}$ .

*Пример 2.* Сцинтиллятор на базе LiH. Состав сцинтиллятора, мас. %: LiH – 97,5 – 98,5;  $\text{CeF}_3$  – 1,5 – 3,5. Физические свойства состава

аналогичны приведенным в примере 1, за исключением следующих характеристик

|                                                       |         |
|-------------------------------------------------------|---------|
| Сцинтилляционная эффективность<br>относительно LiH:Mg | 10 – 15 |
| Время высвечивания, мкс                               | 3 – 5   |
| Энергетическое разрешение, %                          | 120     |

#### *Формула изобретения*

Сцинтиллятор на основе гидрида лития, отличающийся тем, что с целью уменьшения чувствительности к гамма-фону, повышения эффективности регистрации нейтронов, а также повышения коэффициента согласования спектра излучения со спектральной чувствительностью фотоумножителей с сурьмяно-цезиевыми фотокатодами в его состав введен фторид церия  $\text{CeF}_3$  в количестве 0,01 – 5 мас. %.

#### **7.2.9. Рабочее вещество термолюминесцентного дозиметра**

С. О. Чолах, В. Д. Пирогов, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шутьгин, Ю. П. Кочерга, Г. И. Пилипенко. Авторское свидетельство СССР № 396644 от 4 июня 1973 г., МПК: G 01 T 1/11

Изобретение относится к области дозиметрии рентгеновского излучения, преимущественно мягкого.

Известен термолюминесцентный дозиметр для регистрации рентгеновского излучения на основе фторида лития. Однако регистрация мягкой части спектра ( $E < 40$  кэВ) при использовании фтористого лития затруднена сильным влиянием формы и размеров люминофора на результаты измерений.

Целью изобретения является увеличение эффективности регистрации рентгеновского излучения, в частности, в мягкой части спектра на фоне гамма- или протонного излучения.

Поставленная цель достигается тем, что рабочее содержит в качестве основы гидрид лития в количестве 96 – 99,1 мас. %, а в качестве активатора – висмут, олово или магний в количестве 0,1 – 4 мас. %. Термолюминесцентный дозиметр на базе гидрида лития имеет удельный вес  $\sim 0,7 - 0,84$  г/см<sup>3</sup>, и эффективный атомный номер  $Z_{\text{эф}} = 2,75$  регистрирует рентгеновское излучение в области 20 – 100 кэВ, обладает ми-

нимальной из всех кристаллических веществ чувствительностью к гамма-излучению и не запасает светосуммы (в рабочем диапазоне температур 4 – 250 К) от протонов. Диапазон измеряемых доз от  $10^{-2}$  до  $10^3$  рад.

#### *Формула изобретения*

Рабочее вещество термолюминесцентного дозиметра, состоящее из основы и активатора, отличающееся тем, что, с целью увеличения эффективности регистрации рентгеновского излучения на фоне гамма-или протонного излучения, в качестве основы использован гидрид лития в количестве 96 – 99,9 мас. %, а в качестве активатора – висмут, олово или магний.

#### **7.2.10. Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения на основе гидрида лития**

Г. И. Терентьев, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин, Ю. М. Крикливый. Авторское свидетельство СССР № 473139 от 13 февраля 1975 г., МПК: G 01 T 1/203

Изобретение предназначено для использования в дозиметрии космического рентгеновского излучения, дозиметрии мягкого и жесткого рентгеновского излучения при работе с рентгеновской аппаратурой, при разработке люминесцентных приемников и преобразователей рентгеновского излучения (рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны, усилители рентгеновского изображения, люминесцентные преобразователи с накоплением светосуммы) в люминесцентной и термолюминесцентной дозиметрии.

Известно вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского излучения на основе гидрида лития, активированного Bi, Sn, Mg или Pb, чувствительное к излучению с энергией 20 – 100 кэВ и обладающее минимальной (по сравнению с другими кристаллическими веществами) чувствительностью к гамма-излучению, что позволяет регистрировать рентгеновское излучение в присутствии гамма-фона. Однако для термолюминесцентных дозиметров, использующих в качестве рабочих веществ гидрид лития с добавками Bi, Sn или Mg, чувствительность к рентгеновскому излучению оказывается недостаточно высокой вследствие слабой интенсивности пиков ТСЛ.

Цель изобретения – разработка вещества для термолюминесцентного дозиметра на основе гидрида лития, обладающего высокой

интенсивностью пиков ТСЛ и высокой чувствительностью к рентгеновскому излучению.

Предложенное рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского излучения на основе гидрида лития отличается от известного тем, что в качестве активатора используется церий в количестве 0,1 – 5 мас. %. Это рабочее вещество имеет малый эффективный атомный номер, малый удельный вес и минимальную чувствительность к рентгеновскому излучению. Добавление церия к рабочему веществу на основе гидрида лития повышает чувствительность дозиметрического датчика.

*Пример.* Рабочим веществом для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения является LiH:CeF<sub>3</sub>. Монокристаллы LiH выращивают методом опускающегося тигля в атмосфере водорода в печи с диафрагмой (разделяющей горячую и холодную зоны) при температуре ~ 690 – 700 °С и скорости выращивания 2 – 5 мм/ч. Церий в качестве активатора добавляют в исходную шихту в виде металла или фторида CeF<sub>3</sub>.

Состав рабочего вещества дозиметра, мас. %: LiH – 95 – 98,9; CeF<sub>3</sub> – 1,5 – 5. Свойства рабочего вещества термолюминесцентного дозиметра:

|                                                            |                            |
|------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Эффективный атомный номер, $Z_{эф}$                        | 2,75                       |
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>                            | 0,76-0,84                  |
| Максимум спектра излучения, нм                             | 455                        |
| Диапазон энергий измеряемого рентгеновского излучения, кэВ | 5–100                      |
| Диапазон измеряемых доз                                    | 0,01 – 10 <sup>4</sup> рад |

Максимумы пиков термовысвечивания (в скобках указан процент запасенной светосуммы): 104 К (80 %), 112 К (~ 10 %), 127 К (~ 3 %), 140 К (~ 2 %), 208 К (~ 3 %), 290 К (~ 2 %). Отношение интенсивности пиков термовысвечивания для LiH:CeF<sub>3</sub> и LiH:Bi или LiH:Sn равно 8, а для LiH:CeF<sub>3</sub> и CsI (Tl) – 0,08. Таким образом, эффективность регистрации рентгеновского излучения с помощью LiH:CeF<sub>3</sub> в 8 раз выше, чем в случае применения: LiH:Bi или LiH:Sn.

#### *Формула изобретения*

Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения на основе гидрида лития с добавкой активатора,

отличающееся тем, что с целью повышения интенсивности пиков термовысвечивания и эффективности регистрации рентгеновского излучения при малой чувствительности к гамма-фону в качестве активатора использован церий в количестве 0,1 – 5 мас. %.

#### **7.2.11. Рабочее вещество термолюминесцентного дозиметра на основе активированного гидрида лития**

Г. И. Терентьев, Ф. Ф. Гаврилов, О. И. Тютюнник, Б. В. Шульгин, Т. А. Бетенекова и С. О. Чолах. Авторское свидетельство СССР № 615760 от 21 марта 1978 г., МПК: G 01T 1/11

Изобретение относится к области дозиметрии мягкого и жесткого рентгеновских излучений на фоне гамма-излучения и может применяться при дозиметрии реакторного рентгеновского излучения, а также для дозиметрии излучения рентгеновских аппаратов.

Известны рабочие вещества для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского излучения (А. с. СССР № 396644, GO1T, 1/11, 29.08.73; А. с. СССР № 473139, GO1T. 1/11, 13.02.75). Недостатками этих рабочих веществ являются их низкая чувствительность к мягкому рентгеновскому излучению и относительно высокая чувствительность к гамма-излучению.

Наиболее близким к заявленному является рабочее вещество термолюминесцентного дозиметра (ТЛД) рентгеновского излучения на основе гидрида лития, чувствительного к излучению с энергией 10–100 кэВ и обладающего минимальной из всех кристаллических веществ чувствительностью к гамма-излучению. Указанное вещество имеет пики термовысвечивания при температурах (в скобках указан процент запасенной светосуммы): 104 К (80 %), 112 К (~ 10 %), 127 К (~ 3 %), 140 К (~ 2 %), 208 К (~ 3 %), 290 К (~ 2 %) и 380 К (~ 0,2 %), что не позволяет использовать его для работы при комнатной температуре (~ 300°К) и требует применения жидкого азота и специальных криостатов.

Целью изобретения является повышение чувствительности к рентгеновскому излучению при комнатной рабочей температуре дозиметра. Это достигается тем, что в качестве активаторов предлагаемого рабочего вещества использованы германий и хром в количествах 0,1 – 1,5 мас. %.



Для получения рабочего вещества LiH:Ge, Cr используют метод опускающего тигля в печи с диафрагмой (разделяющей горячую и холодную зоны) при 690 – 700°C и скорости выращивания 2 – 5 мм/ч. Германий и хром в качестве активаторов добавляют в исходную шихту (поликристаллический гидрид лития) в виде металла. Рабочее вещество для термoluminesцентной дозиметрии рентгеновского излучения может иметь, например, следующий состав, мас. % : LiH – 98; Ge – 1,0; Cr – 1,0. Характеристики такого дозиметра следующие:

|                                                                                                         |             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Эффективный атомный номер $Z_{эф}$                                                                      | ~ 2,84      |
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>                                                                         | 0,76 – 0,84 |
| Область спектра излучения, нм                                                                           | 450 – 680   |
| Диапазон энергий измеряемого рентгеновского излучения, кэВ                                              | 5 – 100     |
| Диапазон измеряемых доз при комнатной рабочей температуре, рад                                          | 0,25 – 10   |
| Максимум пика термовысвечивания (облучение при комнатной температуре), °C                               | 110         |
| Интенсивность пика термовысвечивания для LiH:Ge,Cr (облучение при комнатной температуре) по отношению к |             |
| LiH:Ge                                                                                                  | 280         |
| LiF (марки «дозиметрический»)                                                                           | 0,07        |

Свойства рабочих веществ для ТЛД на основе гидрида лития с другим соотношением содержания активирующих компонентов – германия и хрома приведены ниже в табл. 7.4.

Таким образом, предлагаемое рабочее вещество для термoluminesцентной дозиметрии рентгеновского излучения, изготовленное на основе гидрида лития, обладает малым эффективным атомным номером, малым удельным весом и минимальной чувствительностью к гамма-излучению. Добавление германия и хрома к рабочему веществу на основе гидрида лития обеспечивает повышение эффективности регистрации рентгеновского излучения (в случае облучения при комнатной температуре) в 200 – 300 раз. Предлагаемое рабочее вещество избирательно регистрирует рентгеновское излучение на фоне гамма-излучения (дозы гамма-излучения до 10<sup>5</sup> рад и более). В этих условиях кристаллы LiF (марки «дозиметрический») не могут избирательно регистрировать рентгеновское излучение: вклад от гамма-излучения сравнивается с вкладом от рентгеновского излучения. Следовательно, по избиратель-

ности регистрации рентгеновского излучения LiH:Ge, Cr существенно превышает LiF.

Таблица 7.4

Свойства рабочих веществ для ТЛД на основе гидрида лития

| Состав, мас. %           | Поло-<br>жение<br>ТЛ-пиков,<br>°С | Диапазон изме-<br>ряемых доз, рад<br>(энергий, кэВ)<br>при комнатной<br>температуре | Интенсив-<br>ность термо-<br>высвечивания<br>по отношению<br>к LiH:Ge | Спек-<br>тральная<br>область<br>излучения,<br>нм |
|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| LiH 97,0; Ge 1,5; Cr 1,5 | 110                               | $0,3 - 10^4$<br>(6 – 100)                                                           | 200                                                                   | 450 – 680                                        |
| LiH 99,8; Ge 0,1; Cr 0,1 | 110                               | $0,3 - 10^4$<br>(5 – 100)                                                           | 300                                                                   | 400 – 700                                        |
| LiH 98,5; Ge 0,8; Cr 0,7 | 110                               | $0,25 - 10^4$<br>(6 – 100)                                                          | 200                                                                   | 450 – 680                                        |

#### *Формула изобретения*

Рабочее вещество термолюминесцентного дозиметра на основе активированного гидрида лития для регистрации рентгеновского излучения на фоне гамма-излучения, отличающееся тем, что целью повышения чувствительности к рентгеновскому излучению при комнатной рабочей температуре дозиметра, в качестве активаторов использованы германий и хром в количествах 0,1 – 1,5 мас. %.

#### **7.2.12. Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра**

Т. А. Бетенекова, С. О. Чолах, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин, В. А. Пустоваров.  
Авторское свидетельство СССР № 641794 от 14 сентября 1978 г., МПК: G 01T 1/11

Изобретение относится к дозиметрии мягкого рентгеновского излучения (особенно на фоне гамма-излучения) и может быть использовано при регистрации излучения от промышленных и медицинских рентгеновских аппаратов, рентгеновского, реакторного и рентгеновского космического излучений, а также при разработке люминесцентных приемников и преобразователей рентгеновского излучения.

Известны рабочие вещества для регистрации рентгеновского излучения методом термолюминесцентной дозиметрии на основе LiF, CaF<sub>2</sub>(Mn), CaSO<sub>4</sub>(Mn). (Твердотельная дозиметрия ионизирующих из-

лучений / М. Франк [и др.]. М.: Атомиздат, 1973. С. 22 – 23; а.с. СССР № 473139, G 01T 1/11. 1975). Известные вещества малопригодны для регистрации рентгеновского излучения на фоне гамма-излучения, так как обладают высокой чувствительностью к последнему.

Наиболее близким к предложенному является рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра (ТЛД) мягкого рентгеновского излучения на фоне гамма-излучения на основе литий-водородсодержащего материала и активатора, имеющее состав, мас. %: LiH – 95 – 98, 5, CeF<sub>3</sub> – 1,5 – 5. Однако монокристаллы гидрида лития, хотя и имеют минимальный из неорганических веществ эффективный атомный номер, обладают высокой гигроскопичностью. При использовании и хранении на воздухе они разлагаются и теряют свои свойства, превращаясь в порошок гидроксида.

Цель изобретения – повышение химической стойкости рабочего вещества и обеспечение возможности измерений в обычной атмосфере в диапазоне повышенных температур.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве основы для рабочего вещества ТЛД мягкого рентгеновского излучения на фоне гамма-излучения использован гидроксид лития (LiOH), имеющий относительно низкий  $Z_{эф}$  – 7,13, несколько более высокий, чем у LiH (2,75), но ниже, чем у всех других известных веществ ТЛД, таких как LiF ( $Z_{эф}$  = 8,14), CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, ZrSiO<sub>4</sub> и др., а в качестве активатора, увеличивающего интенсивность термостимулированной люминесценции (а следовательно, и чувствительность детектора), используют EuF<sub>3</sub>, так что рабочее вещество имеет состав, мас. % : LiOH – 96 – 99,9; EuF<sub>3</sub> – 0,1 – 4.

Рабочее вещество для ТЛД на основе LiOH менее гигроскопично и может быть использовано в обычной атмосфере, имеет диапазон рабочих температур 20 – 150 °С.

*Пример.* Рабочим веществом ТЛД являются монокристаллы LiOH-EuF<sub>3</sub>. Конкретные составы вещества указаны в табл. 7.5.

Монокристаллы LiOH получали по следующей технологии. Вначале проводилось обезвоживание соли LiOH, затем в аргоновом боксе обезвоженная соль вместе с активирующей добавкой EuF<sub>3</sub> загружалась в графитовый тигель, устанавливаемый в реактор, и помещалась в специальную печь. Монокристаллы LiOH:EuF<sub>3</sub> выращивали методом опус-

кания тигля в печи с диафрагмой, разделяющей горячую и холодную зоны, при температуре 500 °С и скорости выращивания 3 – 5 мм/ч. Полученные кристаллы гидроксида лития имели матовый цвет, слоистую структуру, диаметр до 30 мм, высоту до 60 – 75 мм. Из выращенных кристаллов  $\text{LiOH:EuF}_3$  выкалывались пластинки размерами 10×10×0,6 мм, которые использовались в качестве образцов рабочих веществ для ТЛД. Облучение проводили с помощью рентгеновской установки. Свойства рабочего вещества для ТЛД на основе  $\text{LiOH}$  приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Свойства рабочего вещества для термолюминесцентного  
дозиметра

| Параметр                                                                                  | Значение              |                       |                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Состав (содержание компонентов $\text{LiOH/ EuF}_3$ ), мас. %                             | 96/4                  | 98/2                  | 99,9/0,1              |
| Удельный вес, г/см <sup>3</sup>                                                           | 1,45                  | 1,44                  | 1,43                  |
| Максимум спектра излучения, нм                                                            | 410                   | 410                   | 410                   |
| Диапазон энергий измеряемого рентгеновского излучения, кэВ                                | 6 – 66                | 6 – 55                | 6 – 55                |
| Диапазон измеряемых доз, рад                                                              | 0,3 – 10 <sup>4</sup> | 0,3 – 10 <sup>4</sup> | 0,3 – 10 <sup>4</sup> |
| Температура, °С, максимумов пиков термовысвечивания (в скобках – % запасенной светосуммы) | 75(80)<br>110(20)     | 75(80)<br>110(20)     | 75(80)<br>110(20)     |
| Интенсивность рабочего пика термовысвечивания по отношению к $\text{LiH:EuF}_3$ при 75 °С | 275                   | 300                   | 300                   |
| Интенсивность рабочего пика термовысвечивания по отношению к $\text{LiH}$                 | 0,25                  | 0,25                  | 0,3                   |

Таким образом, при работе в области повышенных температур (рабочий пик термовысвечивания при 75 °С) интенсивность пиков термолюминесценции предлагаемого рабочего вещества в 275 – 350 раз выше, чем у известного  $\text{LiH:CeF}_3$ . Хотя по интенсивности пиков термолюминесценции  $\text{LiOH:EuF}_3$  и уступает  $\text{LiH}$  (марки «дозиметрический»), но превосходит его по избирательности при регистрации мягкого рентгеновского излучения на фоне гамма-излучения. Дополнительным преимуществом предлагаемого рабочего вещества на основе  $\text{LiOH}$  является

то, что  $Z_{эф}(\text{LiOH}) = 7,13$  наиболее близок к  $Z_{эф}(\text{ткани}) = 7,42$ , т. е. дозиметр на основе LiOH является тканезквивалентным и с этой точки зрения является почти идеальным для биологических экспериментов по определению тканевых доз. Свойства рабочего вещества для термолюминесцентного дозиметра приведены в табл. 7.5.

#### *Формула изобретения*

Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра мягкого рентгеновского излучения на фоне гамма-излучения на основе литийводородсодержащего материала и активатора, отличающееся тем, что, с целью повышения химической стойкости рабочего вещества и обеспечения возможности измерений в обычной атмосфере в диапазоне повышенных температур, в качестве основы использован гидроксид лития, а в качестве активатора – фторид европия, так что вещество имеет состав, мас. %: LiOH – 96 – 99,9;  $\text{EuF}_3$  – 0,1 – 4.

#### **7.2.13. Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра тепловых нейтронов**

Б. В. Шульгин, Ф. Ф. Гаврилов, Г. И. Терентьев, А. П. Зырянов. Авторское свидетельство СССР № 642957 от 21 сентября 1978 г., МПК: С 09 К 11/12

Изобретение относится к дозиметрии нейтронов, преимущественно к дозиметрии нейтронов на фоне гамма-излучения и, в частности, предназначено для определения поглощенной дозы и флюенсов нейтронов реакторного излучения.

Известен дозиметр изучения с чувствительным материалом, содержащим гидрид лития (патент США № 3577161. 1967; *L. F. Kocher* [et al]. Health Physics. 1973. V. 25. P. 567 – 573; а. с. СССР № 396664, G 01T 1/11, 1971). Указанный термолюминесцентный дозиметр нейтронов, в котором чувствительный материал получается путем смешивания гидрида лития и фторида лития в порошкообразной форме, пригоден для регистрации надтепловых и быстрых нейтронов, причем добавка гидрида лития предназначена сугубо для замедления нейтронов, последние переводят фторид лития в желаемое активное состояние. Для регистрации тепловых нейтронов дозиметр непригоден.

Известно также использование пятиэлементного (пятиблочного) рабочего вещества дозиметра на основе LiF (чередование блоков из  $^6\text{LiF}$  и  $^7\text{LiF}$ ) для регистрации нейтронов, фотонов и бета-частиц. Однако до-

зиметры на основе такого вещества обладают низкой эффективностью регистрации тепловых нейтронов в присутствии гамма-фона.

Из всех известных веществ для термолюминесцентной дозиметрии (ТЛД) наиболее близким к заявляемому по составу компонентов и по технической сущности является рабочее вещество, содержащее гидрид изотопа  ${}^6\text{Li}$ , гидрид изотопа  ${}^7\text{Li}$  и активатор – металлический висмут. Однако указанное рабочее вещество содержит низкий процент изотопа  ${}^6\text{Li}$  в естественной смеси изотопов  $\text{Li}$  ( ${}^6\text{Li}$  – 7,4 % и  ${}^7\text{Li}$  – 92,6 %) и поэтому обладает весьма низкой чувствительностью к тепловым нейтронам, что не позволяет использовать его на практике для дозиметрии тепловых нейтронов. Кроме того, использование в качестве активатора висмута дает относительно низкий световыход и низкую эффективность регистрации тепловых нейтронов. По указанным причинам данное рабочее вещество пригодно на практике только для регистрации рентгеновского излучения и не пригодно для регистрации тепловых нейтронов в присутствии гамма-фона.

Целью изобретения является обеспечение высокой эффективности регистрации тепловых нейтронов в присутствии гамма-фона.

Поставленная цель достигается тем, что вещество дополнительно активировано фторидом церия при следующем соотношении компонентов (мас. %):

|                  |            |                |            |
|------------------|------------|----------------|------------|
| ${}^6\text{LiH}$ | 84,5 – 90  | $\text{Bi}$    | 0,5 – 2,0  |
| ${}^7\text{LiH}$ | 11,5 – 9,9 | $\text{CeF}_3$ | 0,05 – 2,0 |

Предложенное рабочее вещество для ТЛД тепловых нейтронов имеет пики термолюминесценции при 90 – 100 и 140 – 160 °С и обладает в ~ 40 раз более высокой эффективностью регистрации тепловых нейтронов, чем рабочее вещество ТЛД на основе  $\text{LiH:Bi(Mg)}$  с естественным содержанием изотопов лития.

*Пример.* Рабочее вещество для ТЛД. Составы вещества приведены в таблице. Рабочее вещество используют в виде монокристаллов. Монокристаллы  ${}^6\text{LiH:Bi:CeF}_3$  получаем методом опускающегося тигля при температуре 810 °С, давлении водорода над расплавом 6 атм и при скорости выращивания 2 – 4 град/ч. Полученные монокристаллы раскалывали на пластинки размерами 10×19×3 мм, которые и использовались в качестве рабочих веществ ТЛД тепловых нейтронов. Образцы  ${}^6\text{LiH:Bi:CeF}_3$  запаивались в кварцевые ампулы и облучались в «мокром»

канале исследовательского реактора ИВВ-2 до флюенса  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Облученные образцы анализировались «пиковым» методом термовысвечивания. Результаты приведены в табл. 7.6. Специальными измерениями было показано, что если облучение проводить при наличии кадмиевой защиты, поглощающей тепловые нейтроны, термолюминесценция резко падает (на полтора-два порядка), то же самое происходит и при чисто гамма-облучении, т. е. предложенное рабочее вещество обладает избирательностью к тепловым нейтронам.

Таблица 7.6

Результаты исследования ТСЛ

| Состав рабочего вещества ТЛД, мас. %                                             | Условия облучения                           | Световыход по отношению к LiH:Bi,Mg | Фединг             | Условия облучения                                                       | Световыход по отношению к тем же образцам, облученным тепловыми нейтронами, % |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| ${}^6\text{LiH}$ 84,5<br>${}^7\text{LiH}$ 11,5<br>Bi 2,0<br>CeF <sub>3</sub> 2,0 | Тепловые нейтроны $10^{13} \text{ см}^{-2}$ | 37                                  | 12 %<br>в месяц    | Быстрые нейтроны $10^{13} \text{ см}^{-2}$ и гамма-кванты, доза 10 Мрад | 2                                                                             |
| ${}^6\text{LiH}$ 90<br>${}^7\text{LiH}$ 9,9<br>Bi 0,05<br>CeF <sub>3</sub> 0,05  | Тепловые нейтроны $10^{13} \text{ см}^{-2}$ | 41                                  | 12 %<br>в месяц    | Быстрые нейтроны $10^{13} \text{ см}^{-2}$                              | 1,8                                                                           |
| ${}^6\text{LiH}$ 88<br>${}^7\text{LiH}$ 10<br>Bi 1<br>CeF <sub>3</sub> 1         | Тепловые нейтроны $10^{13} \text{ см}^{-2}$ | 38-40                               | 10–12 %<br>в месяц | Быстрые нейтроны $10^{13} \text{ см}^{-2}$                              | 1,8                                                                           |
| ${}^6\text{LiH}$ 89<br>${}^7\text{LiH}$ 10<br>Bi 0,5<br>CeF <sub>3</sub> 0,5     | Тепловые нейтроны $10^{13} \text{ см}^{-2}$ | 39                                  | 11 %<br>в месяц    | Гамма-кванты Co <sup>60</sup><br>5-8 Мрад<br>10 Мрад                    | ~0<br>~1                                                                      |

Дополнительным преимуществом предложенного ТЛД на основе  ${}^6\text{LiH}$  являются его низкая (минимальная из всех известных рабочих веществ ТЛД) чувствительность к гамма-фону, что выгодно отличает дозиметр  ${}^6\text{LiH}$  от  ${}^6\text{LiF}$  (или  ${}^7\text{LiF}$ ) дозиметров, упомянутых в качестве аналогов. Рабочее вещество для ТЛД на основе  ${}^6\text{LiH}$ , будучи чувствительным к тепловым нейтронам, нечувствительно к гамма-излучению

(при одних и тех же порогах дискриминации шумовых сигналов) вплоть до доз 5 – 8 Мрад. Но даже при дозе гамма-облучения  $D \sim 10$  Мрад интенсивность термолюминесценции  ${}^6\text{LiH:Bi(Mg)}$  на два порядка ниже, чем при облучении тепловыми нейтронами, т.е. предложенное рабочее вещество для ТЛД тепловых нейтронов способно работать в гамма-полях вплоть до доз 10 Мрад. Ясно, что рабочие вещества из основе LiF будут «захлебываться» при таких дозах гамма-излучения, поскольку их чувствительность лежит в пределах от 0,01 рад до 0,1 Мрад.

#### *Формула изобретения*

Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра тепловых нейтронов, содержащее гидрид изотопа  $\text{Li}^6$ , гидрид изотопа  $\text{Li}^7$  и металлический висмут, отличающееся тем, что, с целью обеспечения высокой эффективности регистрации тепловых нейтронов в присутствии гамма-фона, вещество дополнительно активировано фторидом церия при следующем соотношении компонентов (мас. %):  ${}^6\text{LiH}$  (84,5 – 90),  ${}^7\text{LiH}$  (11,5 – 9,9), Bi (0,05 – 2,0),  $\text{CeF}_3$  (0,05 – 2,0).

#### **7.2.14. Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра тепловых нейтронов**

Б. В. Шульгин, Ф. Ф. Гаврилов, О. И. Тютюнник, К. Ф. Гаврилов, Г. И. Терентьев и С. О. Чолах. Авторское свидетельство СССР № 743407 от 28 февраля 1980 г., МПК: G 01 T 1/11

Изобретение относится к дозиметрии и радиометрии флюенсов нейтронов в ядерных реакторах и других ядерно-энергетических установках.

Известны термолюминесцентные детекторы ТЛД нейтронов на основе оксида бериллия, активированного натрием  $\text{BeO(Na)}$  с характеристиками: пик ТЛ при 205 °С чувствителен к гамма-излучению, энергетический диапазон измеряемых нейтронов –  $10^{-1}$ –10 МэВ, эффективный: атомный номер 7,5:

- на основе  ${}^6\text{LiF}$  (95 %) и  ${}^7\text{LiF}$  (5 %), пригодные для регистрации нейтронов с энергией 4,5, 1,0 и 0,35 МэВ, но чувствительные к гамма-излучению;
- на основе LiF (чувствительный материал) с добавкой LiH для регистрации надтепловых и быстрых нейтронов. LiH дей-



ствовал как замедлитель. Материал чувствителен к гамма-излучению.

Из всех описанных в литературе веществ для ТЛД нейтронов (*E. Tochilen* [et al]. *Helth Phys.* 1969. V. 16. P. 1; *J. F. Yocher* [et al]. *Helth Phys.* 1973. V. 25. P. 567–573; Патент США № 3577161, а. с. СССР № 642957. 21.09.1978) наиболее близким к заявленному по составу и по исполняемым функциям является рабочее вещество на основе гидрида лития, активированного церием с повышенным содержанием изотопа  $^6\text{Li}$ , имеющее состав (мас. %):  $^6\text{LiH}$  – 84,5 – 90;  $^7\text{LiH}$  – 11,5 – 9,9;  $\text{Bi}$  – 0,05 – 2,0;  $\text{CeF}_3$  – 0,05 – 2,0. Указанное рабочее вещество ТЛД способно регистрировать нейтроны на гамма-фоне. Однако указанное рабочее вещество для ТЛД имеет низкую эффективность регистрации больших потоков тепловых нейтронов из-за невысокой радиационной стойкости монокристаллов гидрида лития. Низкая радиационная стойкость гидрида лития к большим потокам тепловых нейтронов обусловлена быстрым накоплением гелия и трития в объеме кристалла вследствие реакции  $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$  (сечение реакции 950 барн), последнее приводит к разбуханию кристалла и выводу рабочего вещества из строя.

Цель изобретения – увеличение эффективности регистрации больших потоков тепловых нейтронов путем повышения радиационной стойкости. Поставленная цель достигается тем, что в известное рабочее вещество для ТЛД на основе гидрида лития, активированного церием, дополнительно вводят изотопы  $^{155}\text{Eu}$  ( $\delta_a = 14000$  барн, реакция  $(n, \gamma)$ ) или  $^{157}\text{Gd}$  ( $\delta_a = 160000$  барн, реакция  $(n, \gamma)$ ), так что рабочее вещество имеет состав (мас. %):  $^6\text{LiH}$  – 84,5 – 90;  $^7\text{LiH}$  – 5 – 9,45;  $\text{CeF}_3$  – 0,05 – 2,0;  $^{155}\text{Eu}$  или  $^{157}\text{Gd}$  – 0,05 – 2,0.

Предложенное рабочее вещество для ТЛД тепловых нейтронов имеет пики ТЛ при 90 – 100 и 140 – 160°C и обладает в 1,6 – 2,3 раза больше высокой эффективностью регистрации больших потоков тепловых нейтронов, чем известное рабочее вещество на основе  $\text{LiH}:\text{CeF}_3$ . Ионы  $\text{Eu}$  и  $\text{Gd}$  являются активаторами люминесцентного акта и, кроме того, обладая практически наивысшим сечением взаимодействия с тепловыми нейтронами,  $\delta_a = 10^4 - 10^5$  барн. Изотопы  $^{155}\text{Eu}$  и  $^{157}\text{Gd}$  играют роль эффективных поглотителей тепловых нейтронов, они обеспечивают повышенную радиационную стойкость монокристаллов гидрида лития к большим потокам нейтронов благодаря реакции  $(n, \gamma)$ , которая

идет с большей вероятностью (на один-два порядка), чем реакция  $(n, \alpha)$  на  ${}^6\text{Li}$  ( $\delta_a \sim 10^3$  барн), гамма-излучение  $(n, \gamma)$ -реакции менее опасно для LiH, чем альфа-излучение (ионы гелия  $(n, \alpha)$ -реакции) вследствие минимальной из всех неорганических веществ чувствительности монокристаллов LiH к гамма-фону. Доза гамма-излучения  $\sim 10 - 20$  Мрад практически не приводит к снижению термолюминесцентных свойств гидрида лития. Доза облучения 100 Мрад при комнатной температуре приводит к разбуханию образцов вследствие выделения металлического лития и газообразного водорода.

*Пример.* Рабочее вещество для ТЛД тепловых нейтронов. Составы ТЛД приведены в табл. 7.7. Как видно, при повышенных флюенсах тепловых нейтронов  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  предлагаемое рабочее вещество обладает в  $\sim 2$  раза большим выходом термолюминесценции, чем прототип. Рабочее вещество ТЛД используют в виде монокристаллов размерами  $10 \times 10 \times 3$  мм. Монокристаллы  $\text{LiH:CeF}_3, \text{Eu, Gd}$  получают методом опускающегося тигля при температуре  $800 - 810^\circ\text{C}$  (давление водорода над расплавом 6 – 8 атм) и скорости выращивания 2 – 4 град/ч. Изотопы Eu и Gd вводят в виде фторидов. Образцы ТЛД запаивались в кварцевые ампулы и облучались в «мокром» канале исследовательского реактора до дозы  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

Облученные образцы анализировались пиковым методом термо-высвечивания. Результаты приведены в таблице. Специальными измерениями было показано, что при наличии кадмиевой защиты, во время облучения поглощающей тепловые нейтроны, выход ТЛ резко (на полтора-два порядка) падает, то же самое происходит и при чисто гамма-облучении в гамма-облучателе (из тепловыделяющих сборок), т. е. предложенное рабочее вещество обладает избирательностью к тепловым нейтронам на фоне гамма-излучения и на фоне надкадмиевых нейтронов. Предлагаемое рабочее вещество для ТЛД практически не чувствительно к гамма-излучению (при одних и тех же порогах дискриминации шумовых сигналов вплоть до доз 10 – 20 Мрад и обладает высокой эффективностью регистрации флюенсов тепловых нейтронов в диапазоне  $2 \cdot 10^{10} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$  при суммарной дозе гамма-излучения (гамма-фон + выход реакции  $(n, \gamma)$  не выше 20 Мрад.

Таблица 7.7

Состав и свойства рабочих веществ  
для термолюминесцентной дозиметрии тепловых нейтронов

| Состав рабочего вещества ТЛД, мас. %                                                 | Выход термолюминесценции по отношению к прототипу *, при флюенсе нейтронов, см <sup>-2</sup> |                  | Фединг          |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|
|                                                                                      | 10 <sup>10</sup>                                                                             | 10 <sup>13</sup> |                 |
| <sup>6</sup> LiH 90<br><sup>7</sup> LiH 8<br>Eu(Gd) 2,0<br>CeF <sub>3</sub> 1        | ~1,0                                                                                         | ~2,0             | 12 %<br>в месяц |
| <sup>6</sup> LiH 87,55<br><sup>7</sup> LiH 9,45<br>Eu(Gd) 2<br>CeF <sub>3</sub> 1    | ~1,1                                                                                         | ~2,2             | 12 %<br>в месяц |
| <sup>6</sup> LiH 90<br><sup>7</sup> LiH 9,90<br>Eu(Gd) 0,05<br>CeF <sub>3</sub> 0,05 | ~1,0                                                                                         | ~1,6             | 12 %<br>в месяц |
| <sup>6</sup> LiH 84,5<br><sup>7</sup> LiH 11,5<br>Eu(Gd) 2<br>CeF <sub>3</sub> 2     | ~1,1                                                                                         | ~2,3             | 12 %<br>в месяц |

\*Примечание: <sup>6</sup>LiH – <sup>7</sup>LiH – Bi, CeF<sub>3</sub>

Основными технико-экономическими показателями предлагаемого рабочего вещества для ТЛД больших флюенсов нейтронов ( $> 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) являются его более высокие, чем у прототипа световыход, эффективность регистрации тепловых нейтронов и более высокая радиационная стойкость. Последняя обеспечивает для предлагаемого рабочего вещества ТЛД больший в 1,5 – 2 раза срок службы, чем у прототипа и соответственно в 1,5 – 2 раза меньшую стоимость ТЛД датчика. Eu и Gd могут быть введены LiH в виде обычных изотопов. <sup>155</sup>Eu и <sup>157</sup>Gd получают во время облучения рабочего вещества нейтронами в реакторе.

*Формула изобретения*

Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра тепловых нейтронов на основе гидрида лития, активированного церием, отличающееся тем, что, с целью увеличения эффективности регистрации больших потоков тепловых нейтронов путем повышения радиационной

стойкости, оно дополнительно содержит изотопы  $^{155}\text{Eu}$  и  $^{157}\text{Gd}$  при следующем соотношении компонентов (мас. %):  $^6\text{LiH}$  (84,5 – 90),  $^7\text{LiH}$  (11,5 – 9,90),  $^{155}\text{Eu}$  или  $^{157}\text{Gd}$  (2,0 – 0,05),  $\text{CeF}_3$  (2,0 – 0,05).

#### 7.2.15. Способ герметизации кристалла $\text{LiH}(\text{LiD})$

В. М. Жуков, Т. А. Бетенекова, С. О. Чолах, Ф. Ф. Гаврилов и Б. В. Шульгин. Авторское свидетельство СССР № 1137789 от 1 октября 1984 г., МПК: С 30 В 33/00, 29/10

Изобретение относится к технологии герметизации неактивированных и активированных монокристаллов  $\text{LiH}(\text{D})$  – гидрида (дейтерида) лития, используемых в качестве люминесцентных детекторов для регистрации электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазонов, для регистрации и дозиметрии рентгеновского, нейтронного и гамма-излучения, а также используемых в качестве материала для биологической защиты от нейтронов или в качестве материала для хранения водорода.

Известен способ герметизации кристаллов фтористого лития защитной пленкой (Отраслевой стандарт ОСТ-3-2492-74). Способ заключается в нанесении на кристаллы  $\text{LiF}$ , предварительно прогретых при температуре 300 °С пленки из двуокиси кремния с применением раствора этилового эфира ортокремниевой кислоты в этиловом спирте и гидрофобной пленки из раствора, содержащего фосфорсилорексан. Однако данный способ не применим для получения монокристаллов  $\text{LiH}$ , поскольку связан с использованием ортокремниевой кислоты, в которой кристаллы гидрида (дейтерида) лития разлагаются при нормальных условиях. Более того, при температуре 300 °С происходит разрыхление решетки и выделение водорода из кристалла гидрида лития, что приводит к нарушению стехиометрического состава  $\text{LiH}$ .

Наиболее близким к предложенному является способ герметизации монокристаллов в инертной атмосфере (*Mayers M. // J. Appl. Phys.* 1974. V. 4S. P. 4320 – 4329). Однако данные способы требуют дополнительных затрат для изготовления герметичных контейнеров или инертных боксов и резко ограничивают возможности использования кристаллов  $\text{LiH}(\text{D})$  для оптических целей, а также в устройствах, требующих минимальный вес и высокие прочностные характеристики.

Целью изобретения является уменьшение рабочего веса и объема и увеличение стойкости кристаллов к вибро- и ударным нагрузкам. Поставленная цель достигается тем, что в способе герметизации кристалла LiH(D), включающем заключение его в герметизирующую оболочку, отличие состоит в том, что заключение кристалла в оболочку ведут путем нанесения на него слоя нитролака в инертной атмосфере с последующей просушкой в течение 2 – 3 ч при 60 – 65 °С и отжигом в атмосфере водорода при давлении 0,5 – 1,0 атм. в течение 30 – 40 мин при 90 – 100°С.

Способ осуществляют следующим образом. Монокристалл, выращенный методом опускающегося тигля при температуре 710 – 810 °С, давлении водорода (дейтерия) 2 – 8 атм и скорости выращивания 2 – 4 град/ч, помещают в бокс с сухим инертным газом. Со всех сторон кристалла скалывают окисленные поверхности. Затем путем окунания кристалла в ванну с нитролаком, или с помощью сухой кисточки, или с помощью краскораспылителя (оптимальный метод) на все поверхности кристалла наносят пленку нитролака. Кристалл выдерживают в боксе в течение 2 – 3 ч при температуре 60 – 65 °С с целью просушки лака. Затем кристалл помещают в реактор, заполняют его водородом до давления 0,5 – 1,0 атм, нагревают до 90 – 100°С и выдерживают в течение 30 – 40 мин.

Отжиг в водороде необходим для снятия поверхностных напряжений в кристаллах и для «закрытия» микроскопических пор, которые неизбежно образуются при нанесении лака и после просушки в результате натяжения пленки лака. С этой целью было подобрано давление водорода, равное 0,5–1,0 атм. Давление больше 1 атм приводит к неоправданному расходу водорода, давление меньше 0,5 атм приводит к увеличению времени отжига.

Финишный отжиг в водороде при температуре меньшей 90 °С, малоэффективен вследствие малости коэффициента диффузии водорода. Отжиг при температуре более 100 °С вызывает взаимодействие лаковой пленки с кристаллом гидрида (дейтерида) лития и ухудшение его оптических качеств.

*Пример.* После синтеза кристаллов LiH(D) размерами до 40×40×80 мм продукт синтеза переносят в аргоновый бокс, выкалывают кристаллы нужного размера, например, 20×20×20 мм, и покрыва-

ют нитролаком типа Ф-32Н. Затем покрытые нитролаком кристаллы высушивают в атмосфере аргона при температуре 60 – 65 °С в течение 2 – 3 ч. После просушки кристаллы помещают в печь, в которой ведут их отжиг в атмосфере водорода. Режимы отжига кристаллов (с защитной пленкой лака), данные о ресурсе работы их в воздушной атмосфере приведены в табл. 7.8.

Таблица 7.8

Режимы отжига и свойства кристаллов

| Температура, просушки, °С | Время просушки, ч | Давление водорода при отжиге, атм | Температура отжига, °С | Время отжига, мин | Ресурс работы кристаллов на воздухе, месяцы |
|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------|---------------------------------------------|
| 50                        | 1.5               | 0.2                               | 110                    | 50                | ~ 1,0                                       |
| 60                        | 2                 | 0,5                               | 100                    | 35                | 6 – 7                                       |
| 62                        | 2,5               | 0,7                               | 95                     | 30                | ~ 7,0                                       |
| 65                        | 3                 | 1,0                               | 90                     | 40                | ~ 7 – 8                                     |
| 80                        | 4                 | 1,5                               | 80                     | 20                | ~ 2,0                                       |

Для кристаллов гидрида (дейтерида) лития, полученных по предложенному способу, ресурс работы в воздушной атмосфере составляет 6 – 8 месяцев.

Преимущества предлагаемого способа:

1. Уменьшение веса (в 15 – 20 раз) и рабочего объема (в 2 раза).
2. Изготовление кристалла любой конфигурации без дополнительных затрат на изготовление контейнеров и на материалы.
3. Кристалл с пленкой из нитролака выдерживает следующие нагрузки:
  - вибронагрузки: частота от 5 до 1000 Гц; ускорение 20 g; время – 5 мин в каждом диапазоне;
  - ударные нагрузки:
    - а) одиночный импульс: ускорение – 50 g; длительность – 2 мкс;
    - б) многократные импульсы: частота – 100 Гц; ускорение – 50 g; полное количество ударов – 5000.

При указанных вибро- и ударных нагрузках 60 % из исследуемых кварцевых и стеклянных контейнеров разрушается вследствие внутренних напряжений, возникающих при варке стекол и кварца.

4. Получение водорода из кристалла LiH(D) требует только нагрева кристалла выше 250 °С. Регулируя температуру нагрева, можно регулировать скорость извлечения водорода; в случае применения контейнеров необходимо использовать механические затраты на разгерметизацию контейнера, что трудно осуществить, если объект находится в движении.

5. Использование кристалла с пленкой из нитролака не изменяет ресурс работы LiH(D) в полях ионизирующих излучений, т. к. не происходит нарушения химической и механической связи пленки с кристаллом.

Герметизированный согласно данному способу кристалл, как и в случае использования герметичных контейнеров, радиационно-стойк до доз гамма-излучения 5 Мрад и плотности потока нейтронов ( $n'$ ) до  $10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}$ .

#### *Формула изобретения*

Способ герметизации кристалла LiH(D), включающий заключение его в герметизирующую оболочку, отличающийся тем, что, с целью уменьшения рабочего веса и объема и увеличения стойкости к вибра- и ударным нагрузкам, заключение кристалла в оболочку ведут путем нанесения на него слоя нитролака в инертной атмосфере с последующей просушкой в течение 2 – 3 ч при 60 – 65 °С и отжигом в атмосфере водорода при давлении 0,5 – 1,0 атм в течение 30 – 40 мин при 90 – 100°С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетние исследования электронных возбуждений, динамики кристаллической решетки и точечных дефектов привели к созданию детально разработанной модели, описывающей основные электронные и ионные явления в ЩГК с ионами, имеющими  $p^6$ -электронную конфигурацию. Для ЩГК подробно изучены электроны проводимости и их поляронные состояния, свободные и автолокализованные дырки, свободные и автолокализованные экситоны, оптические и акустические фононы, анионные и катионные вакансии, междоузельные атомы и ионы галоида, междоузельные ионы щелочного металла и процессы радиационного дефектообразования в целом.

Электронным возбуждениям, фононам и дефектам в кристаллах гидрида и дейтерида лития, как следует из анализа литературы, посвящено более 350 опубликованных в периодической печати статей. Однако их число все же на порядки меньше, чем число публикаций по ЩКГ (например, по наиболее изученным кристаллам KCl). Опубликованная по LiH и LiD информация пока недостаточна, чтобы рассмотреть электронные и ионные процессы в гидриде лития с той полнотой и надежностью, которые достигнуты для ЩГК.

К настоящему времени относительно хорошо изучены фононы, свободные экситоны, катионные вакансии, а также  $F$ -центры гидрида лития. Для этих интереснейших кристаллов почти отсутствует надежная экспериментальная информация о свободных электронах и дырках, анионных и катионных интерстициалах.

Для кристаллов гидрида и дейтерида лития, в которых катионы и анионы имеют всего по два  $s$ -электрона, характерна весьма необычная зонная структура: нижайшая зона проводимости  $p$ -типа и валентная зона  $s$ -типа, что делает дырочные процессы в LiH резко отличными от дырочных процессов в щелочно-галоидных кристаллах. Большой интерес представляет продолжение экспериментальных попыток осуществить для гидрида лития переход диэлектрик-металл при высоких давлениях.

В относительно широкощелевом диэлектрике LiH ( $E_g = 5$  эВ) экситоны формируются в  $X$ -точке зоны Бриллюэна и имеют эффективный радиус, который значительно превышает постоянную решетки. Уни-



кальные по химическому составу кристаллы LiH оказались очень удачным объектом для детального экспериментального и теоретического исследования методами резонансного вторичного свечения динамики экситонов с учетом экситон-фононного взаимодействия, имеющего из-за необычной анизотропии валентных зон и значительных изотопических эффектов большое своеобразие.

Существование в LiH и LiD эффективных электронно-дырочных и экситонных механизмов передачи энергии центрам люминесценции способствует принципиальной возможности создания на основе этих чувствительных к действию быстрых и тепловых нейтронов систем новых видов люминесцентных детекторов и дозиметров селективного действия.

Энергия собственных и примесных электронных возбуждений в LiH и LiD превышает энергию создания пар френкелевских дефектов, что приводит к эффективному низкотемпературному распаду экситонов и других электронных возбуждений с рождением  $F$ -центров и анионных интерстициалов. Для LiH экстремально низок энергетический порог ударных механизмов дефектообразования при упругом смещении быстрыми частицами легких анионов.

Используя легирование различными изовалентными и гетеровалянтными примесями, для твердотельных матриц обычно удастся получить большой ассортимент кристаллов с меняющимися в широких пределах характеристиками. Кристаллические особенности гидрида и дейтерида лития таковы, что возможность воспроизводимого легирования этих кристаллов ограничена пока очень малым числом примесных ионов (например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ), что делает актуальным дальнейшее изучение на примере LiH и LiD принципов кристаллохимической совместимости систем матрица + примесь с учетом детальной электронной структуры атомов и ионов.

Сравнительное исследование кристаллов  $^6\text{LiH}$ ,  $^7\text{LiH}$  и LiD позволило в очень яркой форме выделить и изучить ряд изотопических эффектов в экситонных, фононных и электронно-колебательных спектрах, при экситон-фононном взаимодействии, в процессах самодиффузии и ионной проводимости.

Отметим наиболее важные результаты, полученные к настоящему времени.

1. Впервые экспериментально исследованы собственные электронные возбуждения кристаллов гидрида лития в широком диапазоне энергий и температур. Определено положение основного экситонного состояния в LiH (4,92 эВ при 295 К) и дана оценка ширины запрещенной зоны ( $E_g = 4,95$  эВ). Методами рентгеноэлектронной спектроскопии впервые оценена ширина валентной зоны гидрида лития ( $\Delta E_v \sim 6$  эВ). В спектрах фотоэлектрического выхода LiH в области 57,8 эВ обнаружены катионные экситоны, энергия связи которых составляет 3,7 эВ. В метрологически выдержанных условиях экспериментально изучены спектры зеркального отражения сколотых непосредственно в сверхвысоком вакууме  $1 \cdot 10^{-10}$  мбар кристаллов гидрида и дейтерида лития в области 4 – 20 эВ при  $T = 9$  К. Методом Крамерса–Кронига рассчитаны спектры оптических постоянных LiH. Обнаружен эффект размножения электронных возбуждений в кристаллах гидрида лития, в котором участвуют как горячие электроны, так и дырки, пороговая энергия размножения составляет  $3E_g \sim 15$  эВ.

2. Методами оптической и радиоспектроскопии установлено, что электронные возбуждения в кристаллах гидрида и дейтерида лития сохраняют зонный характер до захвата их дефектами или до их излучательной или безызлучательной аннигиляции. Анализ природы широкополосного свечения в кристаллах гидрида и дейтерида лития при фото-, рентгено- и электронном возбуждении показал, что в LiH отсутствуют полосы, соответствующие излучательной аннигиляции автолокализованных электронных возбуждений. Экспериментальные параметры гидрида и дейтерида лития показывают, что энергетические условия для автолокализации электронов, дырок и экситонов в этих кристаллах неблагоприятны. Это существенно меняет развитое ранее представление о возможности автолокализации экситонов в LiH и LiD и показывает, что автолокализация электронных возбуждений не является общей закономерностью для широкощелевых ионных диэлектриков.

3. Определен порог ударного смещения ионов в LiH. Показано, что при энергии электронов больше 17 – 19 кэВ происходят смещения ионов H, пороговая энергия которых составляет 37 – 42 эВ. На основании данных о пороговой энергии смещения экспериментально разделены процессы дефектообразования, связанные с ударным смещением ионов в LiH и с распадом электронных возбуждений. Доказано, что распад

электронных возбуждений, локализованных около структурных несовершенств, является основной причиной подпорогового дефектообразования LiH и LiD. Признаков распада собственных электронных возбуждений с образованием дефектов в регулярных участках кристалла пока не обнаружено.

4. Подробно изучены экситонные состояния, проявляющиеся как в спектрах отражения, так и в спектрах краевой экситон-фононной люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния при низких температурах. Изотопический сдвиг экситонных уровней при переходе от LiH к LiD практически полностью определяется взаимодействием экситонов с оптическими фононами, а не изменением постоянной решетки.

5. В гидриде лития, занимающем промежуточное положение по степени экситон-фононного взаимодействия и диэлектрической проницаемости между полупроводниками и ионными диэлектриками, образуются связанные с дефектами экситоны как большого, так и малого радиуса. Перенос энергии к примесным центрам осуществляется высокоподвижными свободными экситонами и электронно-дырочными парами. Определено время жизни свободных экситонов до их захвата примесным центром или дефектом – не более 100 пс при  $T = 80$  К. Одновалентные ионы металлов переходных групп палладия и платины, образующие глубокие донорные состояния, непосредственно поглощают свет и отвечают за создание донорных экситонов.

6. Применение методов электрической проводимости и ЯМР позволило разделить вклады анионов и катионов в наблюдаемую проводимость реальных кристаллов и определить параметры активации миграции анионов и катионов.

7. Высокие давления (25–40 ГПа) изменяют тип проводимости кристаллов гидрида и дейтерида лития в результате структурного фазового перехода, сопровождающегося электрическим фазовым переходом типа диэлектрик–полупроводник и полупроводник–металл. Независимые измерения зависимостей термо-ЭДС и электрического сопротивления от давления показывают, что LiH и LiD переходят в металлическое состояние при давлениях  $P > 43$  и  $P > 41$  ГПа соответственно.

8. В кристаллах LiH (LiD), легированных ионами переходных металлов 4*d*-группы, в частности, ионами Ru, Rh, Ir создаются парамаг-

нитные центры. С применением методов абсорбционной и ЭПР-спектроскопии установлена атомная и электронная структура примесных центров, образованных ионами  $\text{Ru}^+$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ . Идентифицированы локальные состояния этих ионов, определено энергетическое положение локальных уровней этих ионов относительно краев энергетических зон кристалла. Интенсивные полосы в спектрах оптического поглощения в кристаллах  $\text{LiH(D):Ru}$  вызваны переходами с переносом заряда типа лиганд – металл. Для ионов  $\text{Ru}^+$  ( $4d^7$ -конфигурация, низкоспиновое состояние), обладающих малой величиной спин-орбитального взаимодействия ( $900 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдается квазидинамический эффект Яна–Теллера.

9. На уровне изобретения разработаны способы выращивания кристаллов гидрида и дейтерида лития методами *Бриджмена–Стокбаргера* и *Чохральского*. Определены оптимальные термодинамические условия выращивания кристаллов  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$ , морфология и механизмы роста. Выращены кристаллы  $\text{LiH}$  и  $\text{LiD}$ , ориентированные в различных кристаллографических направлениях. Наиболее совершенные по структуре кристаллы получают при вытягивании их в кристаллографическом направлении  $[111]$ . С применением различных высокочувствительных методов проведен всесторонний анализ полученных кристаллов на совершенство кристаллической структуры, химический состав, уровень дефектности.

10. На уровне изобретения разработаны люминесцентные, сцинтилляционные и термолюминесцентные детекторные материалы на основе гидрида лития. Наилучшая сцинтилляционная эффективность получена для кристаллов  $\text{LiH:Ce}$ . При возбуждении альфа-частицами кристаллов  $\text{LiH:Ce}$ , сколотых в сухой аргоновой атмосфере, амплитудное разрешение – 42 %, длительность сцинтилляционного импульса при  $T = 295 \text{ К}$  – не более 0,8 мкс, относительная сцинтилляционная эффективность – порядка 20 % от  $\text{CsI:Tl}$ .

На основе изучения электронных возбуждений в кристаллах гидрида лития становится сейчас понятным относительно невысокое значение сцинтилляционной эффективности кристаллов  $\text{LiH}$ , выращиваемых из расплава. Генерационный этап сцинтилляционного акта в кристаллах  $\text{LiH}$  достаточно эффективен, на что указывает наличие эффекта фотонного умножения, наблюдаемого для гидрида лития, легированного различными примесями. Внутрицентровое возбуждение примесных

центров фотонами с энергией менее  $E_g$  также достаточно эффективно, в то время как выход радиoluminesценции низок. Это указывает на то, что миграционный этап формирования сцинтилляционного импульса в кристаллах LiH имеет низкую эффективность, т. е. не обеспечивается эффективный перенос энергии электронных возбуждений, генерируемых при облучении кристалла ионизирующим излучением, к центрам свечения. Это связано с тем, что электронные возбуждения в LiH высокоподвижны: зонные электроны и дырки имеют малую эффективную массу, свободные экситоны имеют пробег в сотни постоянных решетки, время жизни менее 100 пс и не автолокализуются. При значительной концентрации дорадиационных ростовых дефектов в кристаллической решетке электронные возбуждения испытывают эффективный безызлучательный распад на дорадиационных дефектах. Для повышения сцинтилляционной эффективности легированных кристаллов LiH требуется разработка способов уменьшения концентрации дорадиационных дефектов.

На все ли поставленные наукой вопросы по фундаментальным свойствам кристаллов гидрида лития получены ответы? Хотя экспериментальные исследования специфических особенностей гидрида и дейтерида лития, начатые после разработки методик выращивания крупных и совершенных монокристаллов этих относительно гигроскопичных соединений, ведутся с 70-х годов прошлого века, до сих пор не получены ответы на многие важные вопросы о фундаментальных особенностях электронных возбуждений LiH и LiD. В частности, не ясно, возможен ли безызлучательный распад электронных возбуждений с рождением френкелевских дефектов в регулярных участках кристалла без участия дорадиационных дефектов. Особенно мало известно и о специфических особенностях элементарных френкелевских дефектов в LiH и LiD. Перечислим некоторые вопросы из «области незнания» этого плана:

1). Какова структура и характеристики создаваемых при низких температурах анионных интерстициалов?

2). Существуют ли в гидриде лития с экстремально легкими анионами проявления квантовой диффузии водорода по кристаллической решетке?

3). Каковы пути понижения концентрации дорадиационных дефектов в кристаллах, выращиваемых из расплава, каковы механизмы отжига нестехиометрических кристаллов?

Кристаллы LiH и LiD относятся к числу простейших по электронной структуре ионных систем. Именно для этих систем многие явления можно рассмотреть теоретически, исходя из первых принципов. Такой подход, начатый еще при первых попытках применения квантовой механики к проблемам физики твердого тела, в условиях существования современной мощной вычислительной техники требует форсированного продолжения. Для успешного развития физики твердого тела совершенно необходимо дальнейшее прецизионное экспериментальное исследование чистых и легированных кристаллов гидрида и дейтерида лития высокой чистоты и совершенства. Особый интерес могут представить тонкие эффекты в условиях сверхнизких температур, высоких магнитных полей с привлечением методов время-разрешенной люминесцентной спектроскопии с применением синхротронного излучения, лазерной спектроскопии, высокочувствительных методик оптически детектируемой радиоспектроскопии, термоактивационной спектроскопии и др., а также возможные акты предвзрывной люминесценции при локальных термоядерных реакциях в LiD и LiT, вызываемых лазерным излучением высокой плотности.

Говорят, что нет попутного ветра для того, кто не знает, в какую гавань хочет приплыть (*Мишель Монтень*). «Научная гавань» в исследованиях гидрида лития выходит из тумана и все более четко определяется благодаря новым методам. Становится ясно куда плыть. Так пусть ветер попутного научного поиска новой силой наполняет паруса исследователей свойств гидрида лития.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### *К введению*

1. Лущик Ч. Б. Электронные возбуждения ионных кристаллов в области вакуумного ультрафиолета / Ч. Б. Лущик // Физика вакуумного ультрафиолетового излучения / под ред. И. Я. Фуголь. Киев: Наук. думка, 1974. С. 171 – 192.
2. Hylleraas E.A. Wellenmechanische Berechnung der Gitterenergie und der Gitterkonstante des Lithiumhydrids / E. A. Hylleraas // Ztschr. Phys. 1930. Bd. 63. S. 771 – 794.
3. Ewing D. H. On the electronic constitution of crystals LiF and LiH / D. H. Ewing, F. Seitz // Phys. Rev. 1936. V. 50, № 8. P. 760 – 777.
4. Rontgen W. C. Uber die Elektrizitatsteitung in einigen Kristallen uber den Einflub einen Bestrahlung darauf / W. C. Rontgen, A. Joffe // Ann. Phys. 1921. Bd. 64. S. 1 – 195.
5. Hilch R. Einige Dispersiosfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle in Shumanngebiet / R. Hilch, R. W. Pohl // Ztschr. Phys. 1930. Bd. 59. S. 812-822.
6. Pohl R. W. Electron conductivity and photochemical processes in alkali-halide crystals / R. W. Pohl // Proc. Phys. Soc. 1937. V. 49, extra pt. P. 3 – 31.
7. Klement F. Fluorescence of salts surface-activated by condensed metals / F. Klement, A. Terenin // Acta physicochim. USSR. 1935. V. 1. P. 941 – 954.
8. Тартаковский П. С. Внутренний фотоэффект в диэлектриках / П. С. Тартаковский. – М.: ГИТТЛ, 1940.
9. Мотт Н. Ф. Электронные процессы в ионных кристаллах / Н. Ф. Мотт, Р. В. Герни. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
10. Bach F. Uber den Photographischen Elementarprozes bei Lithiumhydrid / F. Bach, K. F. Bonhoeffer // Naturwissenschaften. 1932. Bd. 20. S. 940.
11. Bach F. Zur Photochemie der festen Lithium Hydrides / F. Bach, K. F. Bonhoeffer // Ztschr. phys. Chem. 1933. Bd. B23. S. 256 – 264.

12. Kapustinsky A. F. Thermochemistry of isotopes / A. F. Kapustinsky, L. M. Schamovsky, K. S. Bayushkina // *Acta physiochim. USSR*. 1937. V. 7, № 6. P. 799 – 810.
13. Rauch W. Die ultravioletten Dispersionsfrequenzen der alkalihydrides / W. Rauch // *Ztschr. phys.* 1939. Bd. 30. S. 650 – 656.
14. Kyropoulos S. Ein Verfahren zur Herstellung grosser Kristalle / S. Kyropoulos // *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.* 1926. Bd. 154. S. 308 – 313.
15. Pretzel F. E. Color centers in lithium hydride / F. E. Pretzel // *Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. 2*. 1957. V. 2. P. 155.
16. Properties of lithium hydride. 1. Single crystals / F. E. Pretzel [et al] // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1960. V. 16. P. 10 – 20.
17. Pretzel F. E. Properties of lithium hydride. 2. Optical absorption by color centers / F. E. Pretzel, C. C. Rushing // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1961. V. 17, № 3/4. P. 232 – 245.
18. Lewis W. B. Properties of lithium hydride. 3. Paramagnetic resonance of color centers / W. B. Lewis, F. E. Pretzel // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1961. V. 19, № 1/2. P. 139 – 146.
19. Properties of lithium hydride. 4. F-center formation at low temperatures / F. E. Pretzel [et al] // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1962. V. 23, № 4. P. 325 – 337.
20. Properties of lithium hydride. 5. Vacancy formation, cavitation and lithium precipitation in irradiated lithium hydride / F. E. Pretzel [et al] // *J. Appl. Phys.* 1962. V. 33, № 1. P. 510 – 518.
21. Pretzel F. E. Interstitial defects in LiH and NaCl irradiated at low temperatures / F. E. Pretzel, R. L. Petti // *Phys. Rev.* 1961. V. 123, № 2. P. 464 – 465.
22. Brodsky M. N. Infrared lattice vibrations of single crystal lithium hydride and some of its isotopic derivations / M. N. Brodsky, E. Burstein // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1967. V. 28, № 9. P. 1655 – 1668.
23. Verble J. L. Lattice dynamics of lithium hydride / J. L. Verble, J. L. Warren, J. L. Yarnell // *Phys. Rev.* 1968. V. 168, № 3. P. 980 – 989.
24. Гаврилов Ф. Ф. Люминесценция гидрида лития / Ф. Ф. Гаврилов // *Оптика и спектроскопия*. 1959. Т. 7. С. 371 – 375.



25. Двинянинов Б. Л. Спектры возбуждения и люминесценции LiH:Mg / Б. Л. Двинянинов, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29, № 3. С. 415 – 416.
26. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч. Б. Лущик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах. – М.: Наука, 1985. 215 с.
27. Электронные возбуждения в кристаллах LiH и LiD / Ч. Б. Лущик [и др.] // Труды ИФ АН ЭССР. 1977. Т. 47. С.7 – 58.

#### *К главе I*

- 1.1. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. Н. Демьянец, А. Н. Лобачев. – М.: Наука, 1980. 408 с.
- 1.2. Багдасаров Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х. С. Багдасаров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 160 с.
- 1.3. Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF / А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Б. В. Шульгин. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. 304 с.
- 1.4. Телегин А. С. Тепломассоперенос: учебник для вузов, 2-е изд., перераб. и доп. / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. – М.: Академкнига, 2002. 455 с.
- 1.5. Гиббс Дж. Термодинамические работы / Дж. Гиббс. – М.; Ленинград: Гостехиздат, 1950.
- 1.6. Балицкий В. С. Синтетические аналоги и имитация природных драгоценных камней / В. С. Балицкий, Е. Е. Лисицина. – М.: Недра, 1981. 160 с.
- 1.7. Малин Дж. Кристаллизация / Дж. Малин. – М.: Металлургия, 1965.
- 1.8. Лодиз Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М.: Мир, 1974.
- 1.9. Бакли Г. Рост кристаллов / Г. Бакли. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
- 1.10. Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов / К. Т. Вильке. – Ленинград: Недра, 1968.

- 1.11. Гузик С. Искусственные монокристаллы / С. Гузик, Я. Облаковский. – М.: Металлургия, 1975.
- 1.12. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация / В. Д. Кузнецов. – М.: Госгеолтехиздат, 1954.
- 1.13. Рябцов Н. Г. Материалы квантовой электроники / Н. Г. Рябцов. – М.: Советское радио, 1972.
- 1.14. Вигдорович В. Н. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ / В. Н. Вигдорович, А. Е. Вольпян, Г. М. Курдюмов. – М.: Химия, 1976. 200 с.
- 1.15. Curie P. Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leur differentes faces / P. Curie // Bull. Soc. Mineral. France. 1885. V. 18. P. 145.
- 1.16. Вульф Ю. В. Механизм и кинетика кристаллизации / Ю. В. Вульф. – Минск, 1969. С. 399 – 407.
- 1.17. Volmer M. Kinetic der Phasenbildung / M. Volmer. – Dresden; Leipzig, 1939. 220 p.
- 1.18. Странский И. Н. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей / И. Н. Странский, Р. Каишев // УФН. 1939. Т. 21, вып. 4. С. 408 – 465.
- 1.19. Kossel W. Zur Theorie des Kristallwachstums / W. Kossel // Nachr. Gesell. Wiss. Gottingen, Math-Phys. Kl. 1927. P. 135 – 143.
- 1.20. Stranski I. N. Zur Theorie des Kristallwachstums / I. N. Stranski // J. Phys. Chem. 1928. №136. P. 259 – 278.
- 1.21. Джексон К. Проблемы роста кристаллов / К. Джексон. – М.: Мир, 1968. С. 13 – 26.
- 1.22. Кан Д. Теория роста кристалла и движения границы раздела фаз в кристаллических материалах / Д. Кан // УФН. 1967. Т. 91, вып. 4. С. 677 – 689.
- 1.23. Черепанова Т. А. Кинетика кристаллизации многокомпонентных сплавов / Т. А. Черепанова // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238, №1. С. 277 – 331.
- 1.24. Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов / А. А. Чернов // УФН. 1961. Т. 73, вып. 2. С. 277 – 331.
- 1.25. Чернов А. А. Физико-химические проблемы кристаллизации / А. А. Чернов. Алма-Ата, 1969. С. 8 – 40.

- 1.26. Burton W. K. Role of Dislocations in Crystal Growth / W. K. Burton, N. Cabrera, F. S. Frank // Nature. 1949. V. 163, №4141. P. 398 – 399.
- 1.27. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере / В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев // Успехи химии. 1978. Т. 47, вып. 3. С. 385 – 427.
- 1.28. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. 792 с.
- 1.29. Kyropoulos S. Dielektrizitatskonstanten regularer Kristalle / S. Kyropoulos // Zs. Phys. 1930. Bd. 63. P. 849 – 854.
- 1.30. Белов А. А. Исследование нелинейной математической модели расчета тепловых полей кристаллов, выращиваемых по методу Чохральского / А. А. Белов, В. Ю. Захаров, В. И. Стрелов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №6. С. 99 – 102.
- 1.31. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде; пер. с англ. С. Н. Горина и А. М. Зацепина; под. ред. А. И. Китайгородского. – М.: Мир, 1969. 420 с.
- 1.32. Уббелоде А. Расплавленное состояние вещества / А. Уббелоде; пер. с англ. В. А. Польского; под. ред. Ю. Н. Тарана. – М.: Мир, 1982. 375 с.
- 1.33. Fiber crystal growth from the melt / Editor T. Fukuda. – Springer-Verlag. 2003. 178 p.
- 1.34. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч. Б. Лущик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах. – М.: Наука, 1985. 215 с.
- 1.35. Жуков В. М. Синтез и электронно-оптические свойства дейтерида лития, выращенного по методу Чохральского: дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. М. Жуков. Свердловск, 1986. 192 с.
- 1.36. Методы синтеза кристаллов различной размерности / Б. В. Шульгин, Е. В. Черепанова, А. Н. Черепанов, Ю. Д. Афонин, Ю. Ю. Упорова. – Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2007. 136 с.

- 1.37. А. с. 318302 СССР. Способ получения неорганического люминофора-сцинтиллятора на основе гидрида лития / Ф. Ф. Гаврилов, В. Д. Пирогов, С. О. Чолах, Б. В. Шульгин. Заявл. 22.06.1971.
- 1.38. А. с. 363288 СССР. Способ выращивания монокристаллов / В. Д. Пирогов, Ф. Ф. Гаврилов, С. О. Чолах, Г. И. Пилипенко, Б. В. Шульгин, А. И. Слесарев. Заявл. 28.09.1972.
- 1.39. А. с. 396644 СССР. Рабочее вещество термолюминесцентного дозиметра / С. О. Чолах, В. Д. Пирогов, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин, Ю. П. Кочерга, Г. И. Пилипенко. Заявл. 04.06.1973.
- 1.40. А. с. 430736 СССР. Сцинтиллятор на основе гидрида лития / Ф. Ф. Гаврилов, Г. И. Терентьев, Б. В. Шульгин и С. О. Чолах. Заявл. 07.02.1974.
- 1.41. А. с. 442696 СССР. Способ получения люминофора на основе гидрида лития / Ф. Ф. Гаврилов, В. Д. Пирогов и Б. В. Шульгин. Заявл. 14.05.1974.
- 1.42. А. с. 473139 СССР. Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения на основе гидрида лития / Г. И. Терентьев, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин и Ю. М. Крикливый. Заявл. 13.02.1975.
- 1.43. А. с. 826765 СССР. Способ выращивания монокристаллов гидрида или дейтерида лития / О. И. Тютюнник, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин, Т. А. Бетенекова, К. Ф. Гаврилов, С. О. Чолах, В. И. Тютюнник и В. А. Пустоваров. Заявл. 04.01.1981.
- 1.44. А. с. 1075756 СССР. Способ получения монокристаллов гидрида или дейтерида лития / Б. В. Шульгин, Ф. Ф. Гаврилов, О. И. Тютюнник, В. И. Тютюнник. Заявл. 22.10.1983.

## *К главе 2*

- 2.1. Выращивание монокристаллов гидрида лития методом Чохральского / В. М. Жуков [и др.] // Свердловск, УПИ, 1984. – 35 с. Деп. в ВИНТИ 23.07.84, № 5329.
- 2.2. Жуков В. М. Синтез и электронно-оптические свойства дейтерида лития, выращенного по методу Чохральского: дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. М. Жуков. Свердловск, 1986. 192 с.

- 2.3. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. Н. Демьянец, А. Н. Лобачев. – М.: Наука, 1980. 408 с.
- 2.4. Воронков В. В. Примеси на границе фронта кристаллизации / В. В. Воронков // Кристаллография. 1974. Т. 19, № 5. С. 922 – 929.
- 2.5. Truffir J. L. Pabrication de monocris-taux d'hydrure de lithium par la methode de Czochralski / J. L. Truffir, S. Bedere, P. Bastun // C. r. Acad. Sci. C. 1975. V. 280, № 6. P. 337 – 340.
- 2.6. Овсиенко Д. Е. О механизме и формах роста кристаллов из расплава // Металлы, электроны, решетка / Д. Е. Овсиенко, Г. А. Алфинцев. – Киев, 1975. С. 144 – 167.
- 2.7. Оптика и спектроскопия монокристаллов гидрида лития (обзор) / Ф. Ф. Гаврилов [и др.] // Химия твердого тела. Свердловск, 1982. Вып. 5. С. 65 – 87.
- 2.8. Чернов А. А. Физика кристаллизации / А. А. Чернов. – М.: Знание, 1983. 61 с.
- 2.9. Шпильрайн Э. Э. Гидрид лития / Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович. – М.: Изд-во стандартов, 1972. 107 с.
- 2.10. Джексон К. А. Механизм роста кристаллов / К. А. Джексон // Жидкие металлы и их затвердевание. – М.: Мир, 1962. С. 141 – 148.
- 2.11. Properties of lithium hydride. 1. Single crystals / P. E. Pretzel [et. al.] // J. Phys. and Chem. Solids. 1960. V. 16. P. 10 – 20.
- 2.12. Бетенекова Т. А. Электронные возбуждения и низкотемпературная люминесценция монокристаллов гидрида лития, дейтерида лития и смешанных кристаллов LiH:LiD, LiH:LiF, LiD:LiF: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Т. А. Бетенекова. Свердловск, 1977. 167 с.
- 2.13. Низкотемпературная люминесценция кристаллов гидрида лития, активированного свинцом / В. М. Жуков [и др.] // Физика твердого тела. 1984. Т. 26, вып.7. С.2226 – 2227.
- 2.14. Тютюнник О. И. Электронные и фононные состояния в монокристаллах гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / О. И. Тютюнник. Свердловск: УПИ, 1984. 151 с.
- 2.15. А. с. 1137789 СССР. Способ герметизации кристалла LiH(LiD) / В. М. Жуков, Т. А. Бетенекова, Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин, С. О. Чолах. Заявл. 01.10.1984.

- 2.16. Messer G. E. A survey report on lithium hydride / G. E. Messer // Report NYO. 1960. № 9470.
- 2.17. Воронков В. В. Об угловой зависимости свободной поверхностной энергии кристалла / В. В. Воронков // Кристаллография. 1967. Т. 12, № 5. С. 831 – 839.
- 2.18. Чолах С. О. Электронные возбуждения и люминесценция гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / С. О. Чолах. Свердловск, 1974. 147 с.
- 2.19. Борн М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. М.: Наука, 1970. 314 с.
- 2.20. Bode H. Lithium hydride / H. Bode // Zeitschrift für physik. Chem. 1931. V. 13. P. 99 – 104.
- 2.21. Staritzky E. Lithium hydride LiH and lithium deuteride LiD / E. Staritzky, J. Walker // Analyt. Chem. 1956. V. 28. P. 1055.
- 2.22. Кривовяз Л. Н. Практика оптической измерительной лаборатории / Л. Н. Кривовяз, Д. Т. Пуряев, М. А. Знаменская. – М.: Машиностроение, 1974. 332 с.

### *К главе 3*

- 3.1. Kunz A. B. Energy bands in LiH / A. B. Kunz, D. J. Mickish // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1973. V. 6, № 5. P. 139 – 150.
- 3.2. Grosso G. Hartee-Fock energy bands by the orthogonized-planewave methode: lithium hydride results. / G. Grosso, G. P. Parravicini // Phys. Rev. B. Solid State. 1979. V. 20, № 6. P. 2366 – 2372.
- 3.3. Radiation effects in lithium hydride / F. E. Pretzel [et al.] – LA2363. Los Alamos, 1961. 256 p.
- 3.4. Гаврилов Ф. Ф. Исследование люминесценции и радиационной устойчивости монокристаллов гидрида лития и сульфида цинка: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ф. Ф. Гаврилов. Свердловск, 1970. 369 с.
- 3.5. Чолах С. О. Спектры отражения и люминесценции кристаллов LiH и LiH:Na / С. О. Чолах, К. А. Калдер, Ф. Ф. Гаврилов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т. 38. С. 1308 – 1311.
- 3.6. Электронные возбуждения и люминесценция кристаллов LiH / Г. С. Завт [и др.] // ФТТ. 1976. Т. 18, вып. 9. С. 2724 – 2730.

- 3.7. Гросс Е. Ф. Исследования по оптике и спектроскопии кристаллов и жидкостей / Е. Ф. Гросс. – Л.: Наука, 1976. 348 с.
- 3.8. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч. Б. Лущик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах. – М.: Наука, 1985. С. 3 – 194.
- 3.9. Электронные возбуждения в кристаллах LiH и LiD / Ч. Б. Лущик, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах, В. А. Пустоваров // Труды ИФ АН ЭССР. Тарту. 1977. Т. 47. С. 7 – 58.
- 3.10. Нокс Р. Теория экситонов / Р. Нокс. – М.: Мир, 1966. 220 с.
- 3.11. Пермогоров С. А. Процессы излучения, обусловленные рассеянием на LO-фононах в полупроводниках / С. А. Пермогоров // Экситоны / под ред. Э. И. Рашбы и М. Д. Стерджа. – М.: Наука, 1985. С.130 – 147.
- 3.12. Плеханов В. Г. Влияние поверхности на проявление экситонных состояний в оптических спектрах широкощелевых диэлектриков / В. Г. Плеханов // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62, вып. 6. С. 1300 – 1305.
- 3.13. Плеханов В. Г. Свободные экситоны и экситон-фононное взаимодействие в широкощелевых ионных кристаллах: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. Г. Плеханов. Тарту, 1981. 48 с.
- 3.14. Экситоны и особенности экситон-фононного взаимодействия в LiH и LiD / В. Г. Плеханов [и др.] // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 2438 – 2440.
- 3.15. Пустоваров В. А. Экситонные состояния в монокристаллах гидрида и дейтерида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. А. Пустоваров. Свердловск: УПИ, 1982. 219 с.
- 3.16. Сравнение изотопических, барических и температурных сдвигов в экситонных спектрах кристаллов LiH и LiD / А. И. Лайсаар [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42, вып. 10. С. 397 – 399.
- 3.17. Пустоваров В. А. Электронные возбуждения и радиационные процессы в неорганических сцинтилляторах, индуцированные синхротронным излучением: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. А. Пустоваров. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1994. 368 с.
- 3.18. Осадько И. С. Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров / И. С. Осадько // УФН. 1979. Т. 128, вып. 1. С. 31 – 67.

- 3.19. Шпильрайн Э. Э. Гидрид лития / Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович. – М.: Наука, 1972.
- 3.20. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников / Т. Мосс. – М.: Мир, 1961.
- 3.21. Kondo Y. The effect of high pressure on the direct energy gap in LiH / Y. Kondo, K. Asaumi // Int. Conf. on Defects in Insulating Crystals. Salt Lake City, 1984. P. 260 – 261.
- 3.22. Пермогоров С.А. Оптическое выстраивание горячих экситонов в кристаллах CdS / С. А. Пермогоров, В. В. Травников // ФТТ. 1980. Т. 22, №9. С. 2651 – 2658.
- 3.23. Пермогоров С. А. Процессы излучения, обусловленные рассеянием на LO-фононах в полупроводниках / С. А. Пермогоров // Экситоны / под ред. Э. И. Рашбы и М. Д. Стерджа. – М.: Наука, 1985. С. 130 – 147.
- 3.24. Генерация, миграция и излучательная релаксация электронных возбуждений в оксидных сцинтилляторах / В. А. Пустоваров, А. В. Кружалов, В. Л. Петров, Б. В. Шульгин // Тез. докл. VI Всесоюзн. симпозиума «Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующих излучений». Львов, 1988. С. 110.
- 3.25. Электронные возбуждения и люминесценция монокристаллов LiH / Г. С. Завт [и др.] // ФТТ. 1976. Т. 18, вып. 9. С. 2724 – 2730.
- 3.26. Плеханов В. Г. Экситонные состояния в гидриде и дейтериде лития / В. Г. Плеханов, В. А. Пустоваров, А. А. О'Коннель-Бронин // Тез. докл. V Всесоюзн. симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных редкими землями и элементами группы железа. Казань, 1976. С. 184.
- 3.27. Плеханов В.Г. Движение и релаксация свободных экситонов в кристаллах LiH / В. Г. Плеханов, А. А. О'Коннель-Бронин // ФТТ. 1978. Т. 20, №7. С. 2078 – 2084.
- 3.28. Стердж М. Д. Введение / М. Д. Стердж // Экситоны / под ред. Э. И. Рашбы, М. Д. Стерджа. – М.: Наука, 1985. 616 с.
- 3.29. Лущик Ч. Б. // Экситоны / под ред. Э. И. Рашбы, М. Д. Стерджа. – М.: Наука, 1985. С. 362 – 384.
- 3.30. Завьялов Н. А. Низкотемпературная ВУФ-спектроскопия кристаллов LiH, LiOH, LiCO: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Н. А. Завьялов. Свердловск: УПИ, 1987. 136 с.



- 3.31. Полиенко А. Н. Электронные возбуждения гидрида лития, их локализация и распад с образованием дефектов: дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. Н. Полиенко. Свердловск: УПИ, 1987. 139 с.
- 3.32. Чолах С.О. Размножение электронных возбуждений в кристаллах LiH / С. О. Чолах, В. А. Пустоваров, А. Н. Полиенко // ФТТ. 1986. Т. 28, № 1. С. 326 – 328.
- 3.33. Direct observation of bound in the spectra of resonance secondary emission of LiH:Mg crystals / G. I. Pilipenko [et al.] // Phys. Stat. Solidi (b). 1985. V. 130. P. 273 – 280.
- 3.34. Тютюнник О. И. Электронные и фононные состояния в монокристаллах гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / О. И. Тютюнник. Свердловск: УПИ, 1984. 151 с.
- 3.35. Нокс Р. Теория экситонов / Р. Нокс. – М.: Мир, 1966. 186 с.
- 3.36. Локализация и распад экситонов в LiH / Ч. Б. Лущик [и др.] // Труды ИФ АН ЭССР. Тарту, 1982. Т. 52. С. 71 – 92.
- 3.37. Суворов Н. В. Связанные экситоны в кристаллах гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Н. В. Суворов. Свердловск: УПИ, 1990. 149 с.
- 3.38. Оценка ширины валентной зоны в кристаллах посредством метода электрон-позитронной аннигиляции / С. Б. Нурмагамбетов [и др.] // ФТТ. 1985. Т. 27, № 12. С. 3591 – 3595.
- 3.39. Song K. S. Self-trapped excitons / K. S. Song, R. T. Williams. – Berlin: Springer Verlag, 1993.
- 3.40. Миграция энергии в LiH фосфорах / Ф. Ф. Гаврилов [и др.] // Тез. докл. X Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1980. С. 34.
- 3.41. Cholakh S. O. The effects of Elektron Excitation Energy Transfers to the Impurity Centre in LiH Crystals / S. O. Cholakh, V. A. Pustovarov, B. V. Shulgin // Phys. stat. solidi (b). 1986. V. 134. P. 741 – 744.
- 3.42. Чолах С. О. Экситонный механизм создания центров окраски в LiH и LiH:Na / С. О. Чолах, В. А. Пустоваров // Труды ИФ АН ЭССР. 1985. Т. 57. С. 101 – 112.
- 3.43. Экситонные механизмы возбуждения люминесценции примесных центров в ионных кристаллах / Ч. Б. Лущик [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37, № 2. С. 334 – 340.

- 3.44. Кинк Р. А. Низкотемпературная люминесценция чистых и активированных кристаллов KI при возбуждении в экситонной полосе / Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья // ФТТ. 1969. Т. 11, № 6. С. 1641 – 1643.
- 3.45. Электронные возбуждения и люминесценция окиси магния / Ч. Б. Лущик [и др.] // Труды ИФ АН ЭССР. 1977. Т. 47. С. 59 – 86.
- 3.46. Толстой Н. А. Безызлучательная передача энергии между редкоземельными ионами в кристаллах и стеклах / Н. А. Толстой // Спектроскопия кристаллов. – М.: Наука, 1970.
- 3.47. Лущик Н. Е. Возбуждение люминесценции примесных центров в KBr при оптическом создании экситонов / Н. Е. Лущик, Х. А. Соовик // Труды ИФ АН ЭССР. Тарту, 1974. Т. 42. С. 61 – 80.
- 3.48. Алукер Э. Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов / Э. Д. Алукер, Д. Д. Лусис, С. А. Чернов. Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
- 3.49. Гросс Е. Ф. Исследования по оптике и спектроскопии кристаллов и жидкостей / Е. Ф. Гросс. – Л.: Наука, 1976. 348 с.
- 3.50. Пикосекундная кинетика свечения экситонов в CdS / Я. Ю. Аавиксоо, [и др.] // ФТТ. 1989. Т. 31, № 3. С. 203 – 210.
- 3.51. Завьялов Н. А. Спектрально-кинетические исследования электронных возбуждений в гидриде лития / Н. А. Завьялов, В. А. Пустоваров, В. М. Жуков // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Свердловск: УПИ, 1984. Вып. 5. С. 133 – 134.
- 3.52. Пермогоров С. А. Оптическое выстраивание горячих экситонов в кристаллах CdS / С. А. Пермогоров, В. В. Травников // ФТТ. 1980. Т. 22, № 9. С. 2651 – 2658.
- 3.53. Электронные возбуждения в кристаллах LiH и LiD / Ч. Б. Лущик [и др.] // Тр. ИФ АН ЭССР, 1977. Т. 47. С. 7 – 58.
- 3.54. Спектры отражения LiH в области энергий 4 – 40 эВ / С. О. Чолах, В. А. Пустоваров, Т. А. Бетенекова, Б. В. Шульгин // Тез. докл. Всесоюзн. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом – ВУФ-86. Рига, 1986. С. 60.
- 3.55. Спектры отражения и оптические постоянные гидрида лития в области 4 – 40 эВ / Г. С. Завт, С. О. Чолах, В. А. Пустоваров, А. Н. Полиенко // ФТТ. 1987. Т. 29, № 2. С. 588 – 590.

- 3.56. Reflection spectra of lithium hydride crystals in 4 – 25 eV range at 5K / R. A. Kink [et al.] // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. 1987. V. A261, № 1-2. P. 138 – 139.
- 3.57. Спектры отражения кристалла гидрида лития в области 4-25 эВ при температуре 5К / Р. А. Кинк [и др.] // Вопросы атомной науки и техники: Общая и ядерная физика. 1988. № 2/42. С. 139 – 141.
- 3.58. Сравнение оптических и люминесцентных характеристик гидрида, гидроксида и карбоната лития / Н. А. Завьялов [и др.] // Химия твердого тела. 1983. Вып. 6. С. 89 – 97.
- 3.59. Влияние состояния поверхности оптических монокристаллов гидрида лития на структуру электронных возбуждений / Т. А. Бетенекова [и др.] / Свердловск. 1984. Деп. в ВИНТИ 15.03.1984. №1439-84.
- 3.60. Структура валентной полосы гидрида лития / Т. А. Бетенекова [и др.] // ФТТ. 1978. Т. 20, вып. 8. С. 2470 – 2477.
- 3.61. Ichikawa K. Photoelectron spectroscopic study of LiH / K. Ichikawa, N. Suzuki, K. Tsutsumi // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 50, № 11. P. 3650 – 3654.
- 3.62. Кинетика затухания экситон-фононной люминесценции в кристаллах гидрида лития / В. А. Пустоваров, Т. А. Бетенекова, Э. И. Зинин, А. Л. Рогалев // Тез. докл. IX Всес. конф. Физика вакуумного ультрафиолета и его взаимодей. с веществом. Томск, 1991. С. 86 – 87.
- 3.63. Ильмас Э.Р. Фотонное умножение в кристаллах / Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик // Оптика и спектр. 1965. Т. 18, № 3. С. 452 – 460.
- 3.64. Лушик Ч. Б. Фотолюминесценция кристаллов с квантовым выходом больше единицы / Ч. Б. Лушик, Т. И. Савихина // Изв. АН СССР. 1981. Т. 45, № 2. С. 267 – 271.
- 3.65. Размножение электронных возбуждений в кристаллах MgO / А. Н. Васильев [и др.] // ФТТ. 1985. Т. 27, № 9. С. 2696 – 2702.
- 3.66. Ильмас И. Р. Элементарные процессы размножения электронных возбуждений в ионных кристаллах / И. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик // Труды ИФА АН ЭССР. Тарту, 1966. Т. 34. С. 5 – 28.
- 3.67. Спектры возбуждения люминесценции кислородосодержащих соединений синхротронным излучением (5 – 25 эВ) /

Ю. М. Александров [и др.] // Труды ИФ АН ЭССР. Тарту. 1982. Т. 53. С. 7 – 30.

- 3.68. Васильев А. Н. Влияние горячего разлета электронно-дырочных пар на квантовый выход люминесценции кристаллофосфора с ловушками / А. Н. Васильев, В. В. Михайлин, И. В. Овчинникова // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. С. 2044 – 2048.
- 3.69. Тернов И. М. Синхротронное излучение / И. М. Тернов, В. В. Михайлин. – М.: Энергоатомиздат, 1986. 296 с.
- 3.70. Время затухания экситон-фононной люминесценции в кристаллах LiH / В. А. Пустоваров, Т. А. Бетенекова, Э. И. Зинин, С. О. Чолах // ФТТ. 1991. Т. 33, № 2. С. 987 – 989.
- 3.71. Optical spectroscopy free and bound excitons in lithium hydride crystals / V. A. Pustovarov, T. A. Betenekova, E. I. Zinin, A. L. Rogalev // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1991. V. A308. P. 203 – 204.
- 3.72. Secondary emission of bound excitons of large and small radii in lithium hydride single crystals / V. A. Pustovarov, T. A. Betenekova, N. V. Suvorov and S. O. Cholakh // Int. Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter ICL-96. Conference Handbook. Praga, Czech Republic, 18 – 23 August, 1996. P. 13 – 102.
- 3.73. Secondary emission of bound excitons in lithium hydride single crystals / V. A. Pustovarov, T. A. Betenekova, A. N. Polienko and S. O. Cholakh // Physica status solidi (b). 1998. V. 208. P. 427 – 433.
- 3.74. Low Temperature VUV Spectroscopy of Lithium Hydride Crystals / V. A. Pustovarov, M. Kirm, T. A. Betenekova, G. Zimmerer and S. O. Cholakh // DESY, HASYLAB, Jahresbericht, 1999. Hamgurg, Germany. 2000. P. 275 – 276.
- 3.75. Low Temperature VUV Spectroscopy of Lithium Hydride Single Crystals / V. A. Pustovarov, M. Kirm, G. Zimmerer and S. O. Cholakh // Digest Reports of the XIII-th Russian Synchrotron Radiation Conference. July 17-21, 2000. Novosibirsk, Russia. P. 198 – 199.
- 3.76. Low Temperature VUV Spectroscopy of Lithium Hydride Single Crystals / V. A. Pustovarov, M. Kirm, G. Zimmerer and S. O. Cholakh // The Thirteenth Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics VUV-XIII. Trieste, Italy. 23 – 27 July 2001. Book of Abstracts. Th 058.

- 3.77. Пустоваров В. А. Оптическая и времяразрешенная люминесцентная спектроскопия перспективных материалов с использованием синхротронного излучения / В. А. Пустоваров, В. Ю. Иванов // Вестник УГТУ-УПИ. №5 (76). Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2006. С. 60 – 72.
- 3.78. Пустоваров В. А. Исследования кристаллов гидрида лития: исторический аспект / В. А. Пустоваров // IV–й Уральский семинар «Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений ТТД–2008: тезисы докладов. Екатеринбург, ноябрь 13 – 14, 2008. С. 41 – 44.
- 3.79. Lithium hydride single crystal growth by Bridgman-Stockbarger method using ultrasound / Tyutunnik O.I., Tyutynn timer V.I., Shulgin B.V., Oparin D.V., Pilipenko G.I., Gavrilov F.F. // J. Crys. Growth. 1984. Vol.68. P.741–746.
- 3.80. Тютюнник О. И. Электронные и фононные состояния в монокристаллах гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / О. И. Тютюнник. Свердловск: УПИ, 1984. 150 с.
- 3.81. Urbach F. The long–wavelength edge of photographic sensitivity of the electronic absorption of solids // Phys. Rev. 1953. Vol.92. No. 5. P.1324.
- 3.82. Kurik M.V. Urbach rule // Phys. Status Solidi. 1971. Vol.A8. No. 1. P.9–45.
- 3.83. Край экситонного поглощения и правило Урбаха в монокристаллах LiH и LiD / А.А. О'Коннель-Бронин, В.Г. Плеханов, В.А. Пустоваров и др. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т.51, №2. С.371–374.
- 3.84. Lithium hydride single crystal growth by Bridgman–Stockbarger method using ultrasonic / Tyutunnik O.I., Tyutunn timer V.I., Shulgin B.V., Oparin D.V., Pilipenko G.I., Gavrilov F.F. // J. Crys Growth. 1984. Vol. 68. P.741–746.
- 3.85. Тютюнник О. И. Электронные и фононные состояния в монокристаллах гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / О. И. Тютюнник. Свердловск: УПИ, 1984. 150 с.
- 3.86. Miyata T., Tomiki T. Absorption edges of NaCl single crystal // J. Phys. Soc. Japan. 1966. Vol.21. No.2. P.395.

- 3.87. Miyata T., Tomiki T. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. Vol.24. No.6. P.1286–1302.
- 3.88. Tomiki T. The Urbach tails and reflection spectra of NaCl single crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1967. Vol.22. No.1 P.209–218; Vol.23. No.6. P.1280–1296.
- 3.89. Martienssen W. // J. Phys. Chem. Solids. 1957. Vol.2. P.257.
- 3.90. Haupt U. // Z. Phys. 1959. Vol.157. P.232.
- 3.91. Mooser F., Urbach F. // Phys. Rev. 1956. Vol.102. P.1519.
- 3.92. Zinngrele H. // Z. Phys. 1959. Vol.154. P.495.
- 3.93. Gutsche E., Voigt J. / I–VI Compounds / Ed. By D.G.Thomas. – N.Y.: W.A. Benjamin Inc. 1957. P.337.
- 3.94. Гнатенко Ю.П. Экситон–фононное взаимодействие в CdS / Гнатенко Ю.П., Курик М.В. / Физика твердого тела. 1970. Т. 12, №12. С.1143–1148.
- 3.95. Гнатенко Ю.П. Экситон-фононное взаимодействие в кристаллах CdSe и CdS–CdSe / Гнатенко Ю.П., Курик М.В. / Оптика и спектроскопия. 1970. Т.29, №2. С.339–341.
- 3.96. Гнатенко Ю.П. Дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат.–наук / Гнатенко Ю.П. / Киев, 1970.
- 3.97. Toyozawa Y. A. Proposed Model for the Explanation of the Urbach Rule / Toyozawa Y. A. / Prog. Theor. Phys. 1959. Vol.22. P.455–457.
- 3.98. Плеханов В.Г. Резонансное комбинационное рассеяние в широкощелевых диэлектриках LiH и LiD / Плеханов В.Г., О'Коннель-Бронин А.А. / Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. №7. С.413–416.
- 3.99. Cohen E., Street R.A. / Phys. Rev. B. 1983. Vol.28. P.7115.
- 3.100. Plekhanov V.G., O'Connel-Bronin A.A. // In: Ultrafast Relaxation and Secondary emission. Tallin. 1979. P.76.
- 3.101. Plekhanov V.G. Excitonic structure of NaI and LiH crystals cleaved in liqued helium / Plekhanov V.G., Emel'yanenko A.V., Grinfelds A.U. / Phys. Lett. 1984. Vol.A101, No.5-6. P.291–293.
- 3.102. Plekhanov V.G. / Intern. Conf. Lasers. 1980. McClean, VA, USA (STS Press, 1981). P.94.
- 3.103. Плеханов В.Г. Экситонные состояния фторированных кристаллов гидрида лития / Плеханов В.Г., Бетенекова Т.А., Гаврилов Ф.Ф. / Физика твердого тела. 1983. Т.25, Вып.1. С.282–285.

- 3.104. Luschnik Ch. Luminescence of free and self-trapped excitons in ionic crystals / Luschnik Ch., Kuusmann I., Plekhanov V.G. / J. Lumin. 1979. № 18/19. P.11–18.
- 3.105. Плеханов В.Г. Определение параметров экситона и константы экситон–фононного взаимодействия по спектрам резонансного вторичного свечения диэлектриков / Плеханов В.Г., Алтухов В.И. / Физика твердого тела. 1981. Т.23, Вып.3. С.774–781.
- 3.106. Permogorov S. Hot excitons in semiconductors / Permogorov S. / Phys. Stat. Sol.(b). 1975. Vol.68, No.1. P.9-42.
- 3.107. Martin R.M., Falikov L.M. / In: Light Scattering in Solids / Ed. by M. Cordona. Springer-Verlag. 1975. P.80 (Topics in Applied Physics. 1975. Vol.8).
- 3.108. Martin R.M. // Phys. Rev. B. 1971. Vol.4. P.3676.
- 3.109. Martin R.M. Breakdown of selection rules in resonance Raman scattering. Martin R.M., Damen T.C. // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol.26, No.2. P.86–88.
- 3.110. Klein M.V. // In: Light Scattering in Solids / Ed. by M.Cordona. Springer–Verlag. 1975. P.147.
- 3.111. Bimberg D., Sondergeld M., Grobe E. // Phys. Rev. B. 1971. Vol.4, P.3451.
- 3.112. Лущик Ч.Б. Локализация и распад экситонов в LiH. Ч.Б. Лущик, В.Г. Плеханов, С.О. Чолах (и др.) // Труды ИФ АНЭССР. 1981. Т.52, С.71–90.
- 3.113. Плеханов В.Г. Свободные экситоны и экситон-фононное взаимодействие в широкощелевых ионных кристаллах. Дисс. доктора физ.– мат. наук / В.Г. Плеханов. Тарту, 1981. 48 с.
- 3.114. Завьялов Н.А. Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ.– мат. наук: 01.04.07 / УПИ. Свердловск, 1987. 18 с.
- 3.115. Toyozawa Y. // In: Springer Series in Solid State Science. 1980. Vol.18. P.3.
- 3.116. Фельдбах Э.Х. Сосуществование связанных с дефектами экситонов большого и малого радиуса в твердых телах. Фельдбах Э.Х., Лущик Ч.Б., Куусманн И.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т.39, №2. С.54–56.
- 3.117. Dean P., Herbert D. // Excitons. Topics in current physics. New York, 1979. Vol. 14. P.55–182.

- 3.118. Кикоин К.А. Спектроскопия донорных и акцепторных экситонов как метод исследования  $3d$ -примесей в полупроводниках  $A_2B_6$ . Кикоин К.А., Соколов В.И., Суркова Т.П. // Спектроскопия кристаллов. Ленинград: Наука, 1989. С.148–161.
- 3.119. Черняев В.В. Экситоны, связанные с изоэлектронными примесями в полупроводниках со структурой цинковой обманки: // Дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.–мат.наук: 01.04.07/ Черняев В.В. УНЦ АН СССР. Свердловск, 1983. 162 с.
- 3.120. Бассани Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. Бассани Ф., Дж. Пастори Парравижини. М.: Наука, 1982. 391с.
- 3.121. Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966. 219 с.
- 3.122. Pilipenko G.I. Fundamental absorption edge and Urbach rule in lithium hydride single crystals. Pilipenko G.I., Oparin D.V., Gavrilov F.F. // Solid State Commun. 1986. Vol.57, No.11. P.869-871.
- 3.123. Пилипенко Г.И. Резонансное вторичное свечение кристаллов LiH-Mg / Г.И. Пилипенко, О.И. Тютюнник, Ф.Ф. Гаврилов, В.И.Тютюнник / XXX Совещание по люминесценции: Тезисы докладов. Ровно, 1984. С.94.
- 3.124. Pilipenko G.I. Secondary emission of defects in lithium hydride single crystals / G.I Pilipenko, O.I.Tyutyunnik, D.V. Oparin // International Conference on Defects in Insulating Crystals. Abstracts. Salt Lake City: University of Utah, 1984. P.366–367.
- 3.125. Pilipenko G.I. Direct observation of bound excitons in the spectra of resonance secondary emission of LiH:Mg crystals / Pilipenko G.I., Plekhanov V.G., Tyutyunnik V.I., et al.// Phys. Stat. Sol.(b). 1985. Vol. B130. P.273–280.
- 3.126. Пилипенко Г.И. Экспериментальное проявление связанных состояний экситонов в кристаллах LiH–Mg / Г.И. Пилипенко, О.И. Тютюнник, В.И. Тютюнник и др.// Физика твердого тела. 1985. Т.27, № 11. С.3418–3420.
- 3.127. Pilipenko G.I. Secondary emission of doped lithium hydride single crystals / G.I Pilipenko, F.F. Gavrilov, V.I. Tyutyunnik, D.V. Oparin // J. Solid State Chem. 1986. Vol.63, No.3. P.353–357.



- 3.128. Плеханов В.Г. Свободные и связанные экситоны в гидриде лития. В.Г. Плеханов, Ф.Ф. Гаврилов, Г.И. Пилипенко. // Деп. ВИНТИ, 1988. № 1884–В88.
- 3.129. Пилипенко Г.И. Локальные состояния в гидриде и дейтериде лития:/ дис. доктора физ.– мат. наук Г.И. Пилипенко. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1996. 313 с.
- 3.130. Пилипенко Г.И. Донорные экситоны в монокристаллах LiH и LiD. Г.И. Пилипенко. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сборник научн. трудов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 17. С.124–125.
- 3.131. Pilipenko G.I. Donor excitons in LiH and LiD monocrystals. G.I. Pilipenko. // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstracts and program. Ekaterinburg: Ural State Technical University – UPI, 2004. P.117
- 3.132. Пилипенко Г.И. Донорные экситоны в монокристаллах LiH и LiD/ Г.И. Пилипенко. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып. 8. С.1512–1514.

#### *К главе 4*

- 4.1. Лущик Ч.Б. Электронные возбуждения в кристаллах LiH и LiD / Ч. Б. Лущик [и др.] // Труды ИФ АН ЭССР. 1977. Т. 47. С. 7 – 58.
- 4.2. Чолах С.О. Порог дефектообразования типа упругих смещений в кристаллах гидрида лития / С. О. Чолах, Я. К. Скосырский, В. И. Козловский, А. Н. Полиенко // ФТТ. 1987. Т. 29, вып. 3. С. 864 – 866.
- 4.3. Pretzel F. E. Radiation effects in lithium hydride / F. E. Pretzel [et al.] // LA2363. Los Alamos, 1961. 256 p.
- 4.4. Bowman R.C. EPR of ultraviolet irradiated lithium hydride crystals / R. C. Bowman, D. R. Locker // Solid State Commun. 1972. V. 11, № 11. P. 1482 – 1493.
- 4.5. Лущик Ч.Б. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч. Б. Лущик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах. М.: Наука, 1985. 215 с.
- 4.6. Лущик Ч.Б. Электронные возбуждения в кристаллах LiH и LiD / Ч. Б. Лущик [и др.] // Труды ИФ АН ЭССР. 1977. Т. 47. С.7 – 58.

- 4.7. Pretzel F. E. Properties of lithium hydride – II. Optical absorption by color centers / F. E. Pretzel, C. C. Rushing // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 17, P. 232 – 245.
- 4.8. Лущик Ч. Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик. – М.: Наука, 1989. 264 с.
- 4.9. Лущик Ч. Б. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах / Ч. Б. Лущик, И. К. Витол, М. А. Эланго // УФН. 1977. Т. 122, вып. 2. С. 223 – 251.
- 4.10. Процессы образования и распада F-центров в гидриде лития / Ф. Ф. Гаврилов [и др.] // Оптическая и ИК-спектроскопия стекол и природных минералов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 62 – 66.
- 4.11. Чолах С. О. Электронные возбуждения, люминесценция и дефектообразование в кристаллах гидрида лития: дис. ... д-ра физ.– мат. наук / С. О. Чолах. Свердловск: УПИ, 1989. 348 с.
- 4.12. Суворов Н. В. Связанные экситоны в кристаллах гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Н. В. Суворов. Свердловск: УПИ, 1990. 149 с.
- 4.13. Полиенко А. Н. Электронные возбуждения гидрида лития, их локализация и распад с образованием дефектов: дис. ... канд. физ.– мат. наук / А. Н. Полиенко. Свердловск: УПИ, 1987. 139 с.
- 4.14. Пустоваров В. А. Экситонные состояния в монокристаллах гидрида и дейтерида лития: дис. ... канд. физ.– мат. наук / В. А. Пустоваров. Свердловск: УПИ, 1982. 219 с.
- 4.15. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч. Б. Лущик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах. М.: Наука, 1985. 215 с.
- 4.16. Пилипенко Г. И. Электронный парамагнитный резонанс центров окраски в рентгенизованных монокристаллах LiH / Г. И. Пилипенко, Н. И. Канунников // Атомная и молекулярная физика: труды вузов РСФСР. Свердловск: УПИ, 1976. С. 14 – 26.
- 4.17. Пустоваров В. А. Электронные возбуждения и радиационные процессы в неорганических сцинтилляторах, индуцированные синхротронным излучением: дис. ... д-ра физ.– мат. наук / В. А. Пустоваров. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1994. 368 с.

- 4.18. Чолах С. О. Экситонный механизм создания центров окраски в LiH и LiH:Na / С. О. Чолах, В. А. Пустоваров // Труды ИФ АН ЭССР. 1985. Т. 57. С. 101 – 112.
- 4.19. Pretzel F. E. Properties of lithium hydride. F-center formation at low temperatures - IV / F. E. Pretzel [et al.] // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23, №4. P. 325 – 337.
- 4.20. Пустоваров В.А. Процессы радиационного дефектообразования в монокристаллах гидрида и дейтерида лития / В. А. Пустоваров [и др.] // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, № 8. С. 2283 – 2289.
- 4.21. Лущик Ч.Б. Локализация и распад экситонов в LiH / Ч. Б. Лущик [и др.] // Труды ИФ АН ЭССР. Тарту. 1982. Т. 52. С. 71 – 92.
- 4.22. Тютюнник О. И. Кинетика распада F и V\*-центров в чистых и активированных монокристаллах гидрида лития / О. И. Тютюнник, Ф. Ф. Гаврилов, В. А. Пустоваров // Исследование взаимодействия излучения с веществом. Караганда, 1981. С. 14 – 25.
- 4.23. Чолах С.О. Инфракрасная люминесценция радиационных дефектов в кристаллах LiH:Na / С. О. Чолах [и др.] // Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Ош: Пединститут, 1986. С. 94 – 95.
- 4.24. Бросалин А.Б. Кинетика выделения водорода при фотолизе гидрида лития / А. Б. Бросалин, Ю. Г. Галицин, Ю. И. Михайлов, В. В. Болдырев // ДАН СССР. 1981. Т. 258, № 2. С. 373 – 376.
- 4.25. Pretzel F. E. Properties of Lithium Hydride. I. Single crystals / F. E. Pretzel [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 16, № 1 – 2. P. 10 – 20.
- 4.26. Varotsos P. A. Difference in conductivity between LiD and LiH crystals / P. A. Varotsos, S. Mourikas // Phys. Rev. 1974. Vol. B10, No 12. P. 5220 – 5224.
- 4.27. Ikeya M. Electrical properties of lithium hydride / M. Ikeya // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42, № 1. P. 168 – 174.
- 4.28. Байков Ю. М. Влияние изотопного состава водорода на электропроводность твердого гидрида лития / Ю. М. Байков, В. Б. Пташник, Т. Ю. Дунаева // ФТТ. 1978. Т. 20, № 4. С. 1244 – 1246.
- 4.29. Байков Ю.М. Влияние давления водорода на характер проводимости твердого гидрида лития / Ю. М. Байков, Т. Ю. Дунаева,

- В. Б. Пташник // Физика твердого тела. 1981. Т. 23, № 8. С. 2504 – 2506.
- 4.30. Ptashnik V. B. The electrical conductivity of solid lithium hydride doped with sulphur / V. B. Ptashnik, T. Yu. Dunaeva, Yu. M. Baikov // Phys. Status Solidi. 1982. V. B110, № 2. P. K121 – 124.
  - 4.31. Пташник В.Б. Влияние давления водорода на характер проводимости твердого гидрида лития / В. Б. Пташник, Т. Ю. Дунаева, Ю. М. Байков // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 10. С. 1335.
  - 4.32. Funke K. Kernresonanzunter-Suchungen zur beweglichkeit der ionen in festem lithiumhydrid / K. Funke, H. Richtering // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1968. V. 72, № 5. P. 619 – 623.
  - 4.33. Spencer J.N. Hydrogen transport in lithium hydride as a function of temperature / J. N. Spencer, D. S. Catlett, G. J. Vogt // J. Chem. Phys. 1973. V. 59, № 3. P. 1314 – 1318.
  - 4.34. Пташник В. Б. Самодиффузия ионов лития и водорода в монокристаллах гидрида лития / В. Б. Пташник, Т. Ю. Дунаева // Физика твердого тела. 1977. Т. 19, № 9. С. 1643 – 1647.
  - 4.35. Губайдуллин Ф.Ф. Ядерная магнитная релаксация в гидриде лития / Ф. Ф. Губайдуллин, Ф. Н. Гильманов, В. Л. Ермаков, Г. И. Пилипенко // Физика твердого тела. 1980. Т. 22, № 6. С. 1890 – 1892.
  - 4.36. Oei Y. S. An NMR investigation of anion and cation diffusion in solid lithium hydride / Y. S. Oei, H. Richtering, H. D. Wiemhofer // Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 1979. V. 83, № 5. P. 463 – 470.
  - 4.37. Губайдуллин Ф. Ф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Ф. Ф. Губайдуллин. Казань: Каз. ФТИ, 1986. 174 с.
  - 4.38. Опарин Д.В. Миграция ионов и электропроводность монокристаллов гидрида лития / Д. В. Опарин, Г. И. Пилипенко, Н. А. Журавлев // Точечные дефекты и ионный перенос в твердых телах: тезисы докладов школы-семинара молодых ученых Сибири. Красноярск: АН СССР, 1985. С. 69.
  - 4.39. Пилипенко Г.И. Ионная проводимость и диффузия в монокристаллах гидрида лития / Г. И. Пилипенко [и др.] // Химия твердого тела: межвуз. сб. науч. тр. Свердловск: УПИ, 1983. Вып. 6. С. 113 – 120.

- 4.40. Пилипенко Г.И. Ионная проводимость монокристаллов гидрида лития / Г. И. Пилипенко, Д. В. Опарин, Н. А. Журавлев, Ф. Ф. Гаврилов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1987. Т. 23, вып. 4. С. 562 – 565.
- 4.41. Губайдуллин Ф. Ф. Протонная магнитная релаксация в гидриде лития / Ф. Ф. Губайдуллин, А. Н. Гильманов, В. А. Ермаков, Г. И. Пилипенко // Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела: тезисы докладов Второго координационного совещания. Черноголовка: АН СССР, 1979. С. 50 – 51.
- 4.42. Пирогов В.Д. Технология получения и электронно-оптические свойства монокристаллов гидрида лития / В. Д. Пирогов [и др.] // Физика и химия гидридов: всесоюзн. семинар по гидридам металлов. Киев: изд. АН УССР, 1972. С. 155 – 172.
- 4.43. Lithium hydride single crystal growth by Bridgman-Stockbarger method using ultrasound / O. I. Tyutyunnik, V. I. Tyutynnik, B. V. Shulgin, D. V. Oparin, G. I. Pilipenko, F. F. Gavrilov // J. Crys. Growth. 1984. V. 68. P. 741 – 746.
- 4.44. Babushkin A. N. The electrical conductivity and thermal electromotive force of lithium hydride and lithium deuteride at 20 – 50 GPa / A. N. Babushkin, G. I. Pilipenko, F. F. Gavrilov // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5, № 46. P. 8659 – 8664.
- 4.45. Исследование самодиффузии в монокристаллах гидрида лития / Г. И. Пилипенко [и др.] // Тезисы докладов X Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 32.
- 4.46. Абрагам А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 551 с.
- 4.47. Бузник В. М. Ядерный резонанс в ионных кристаллах / В. М. Бузник. – Новосибирск: Наука, 1981. 223 с.
- 4.48. Blombergen N. Relaxation effects innucliar magnetic resonance absorption / N. Blombergen, E. V. Purcell, R. V. Pound // Phys.Rev. 1948. V. 73, № 7. P. 679 – 12.
- 4.49. Губайдуллин Ф. Ф. Особенности ядерной магнитной релаксации в кристаллофосфорах на основе гидрида лития / Ф. Ф. Губайдуллин, А. Н. Гильманов, Г. И. Пилипенко // Материалы XXX Совещания по люминесценции (неорганические кристаллы). Ровно, 22 – 24 ноября, 1984.

- 4.50. Ядерный магнитный резонанс и релаксация в легированных гидридах лития / Ф. Ф. Губайдуллин, А. Н. Гильманов, Р. Х. Курбанов, Г. И. Пилипенко // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах (физические аспекты). Казань: АН СССР, 1984. Часть 1. С. 81.
- 4.51. А. с. 363288 СССР. Способ выращивания монокристаллов / В. Д. Пирогов, Ф. Ф. Гаврилов, С. О. Чолах, Г. И. Пилипенко, Б. В. Шульгин, А. И. Слесарев. Заявл. от 28.09.1972 г., МПК: В 01J 17/06. 4.55. 1976 г.
- 4.52. Ядерная магнитная релаксация в гидриде лития / Ф. Ф. Губайдуллин, А. Н. Гильманов, В. Л. Ермаков, Г. И. Пилипенко // ФТТ. 1980. Т. 22, № 6. С. 1890 – 1892.
- 4.53. Behringer R. E. Metallic transition in lithium hydride / R. E. Behringer // Phys. Rev. 1959. V. 113, № 3. P. 787 – 792.
- 4.54. Трубицин В. П. Металлический переход в гидриде лития / В. П. Трубицин, Ф. Р. Улинич // Изв. АН СССР, сер. геофиз. 1963. Т. 6. С. 949 – 950.
- 4.55. Berggren K. F. A pseudopotential approach to crystalline lithium hydride / K. F. Berggren // J.Phys. C: Sol. Stat. Phys. V. 2, № 2. P. 802 – 815.
- 4.56. Perrot F. Bulk properties of lithium hydride up to 100 Mbar / F. Perrot // Phys. Status Sol. (b). 1976. V. 77, № 2. P. 517 – 525.
- 4.57. Куликов Н. И. Уравнение состояния и фазовый переход диэлектрик–металл в гидриде лития / Н. И. Куликов // ФТТ. 1978. Т. 20, вып. 7. С. 2027 – 2035.
- 4.58. Vaisnys J. R. Formation of metallic LiH / J. R. Vaisnys, J. S. Zmuidzinis // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 32, № 3. P. 152 – 153.
- 4.59. Dielectric-to-metal transition and superconductivity of new metals / E. N. Yakovlev, B. W. Vinogradov, Stepanov, Yu. A. Timofeev // Rev. Phys. Chem. Japan. 1980. V. 50. P. 243 – 258.
- 4.60. Щенников И. И. ТермоЭДС фаз высокого давления халькогенидов цинка и кадмия / И. И. Щенников // Расплавы. 1988. Т. 2. С. 33 – 40.
- 4.61. Babushkin A. N. Electrical conductivity and thermal EMF of CsI at high pressure / A. N. Babushkin // High Pressure Research. 1992. V. 6. P. 349 – 356.

- 4.62. Макушкин А. П. Исследование напряженно-деформированного состояния полимерного слоя при внедрении в него сферического индентора / А. П. Макушкин // Трение и износ. 1984. Т. 5, вып. 5. С. 823 – 832.
- 4.63. Li X. Measurements of the B1–B2 transition pressure in NaCl at high temperature / X. Li, R. Jeanloz // Phys. Rev. B. 1987. V. 36, № 1. P. 474 – 479.
- 4.64. Верещагин Л.Ф. Регистрация фазовых переходов диэлектрик-металл при высоких давлениях / Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, Б. В. Виноградов, В. П. Сакун // ПТЭ. 1975. Вып. 5. С. 205 – 206.
- 4.65. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М.: Наука, 1977. 672 с.
- 4.66. Цидильковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках / И. М. Цидильковский. – М.: Наука, 1972. 449 с.
- 4.67. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг. – М.: Наука, 1985. 184 с.
- 4.68. Пилипенко Г.И. Локальные состояния в гидриде и дейтериде лития: дис. доктора физ.-мат. наук/ Г.И. Пилипенко. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1996. – 313 с.

#### *К главе 5*

- 5.1. Лущик Ч.Б. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч. Б. Лущик, Ф. Ф. Гаврилов, Г. С. Завт, В. Г. Плеханов, С. О. Чолах. – М.: Наука, 1985. 215 с.
- 5.2. Гаврилов Ф.Ф. Оптика и спектроскопия монокристаллов гидрида лития / Ф. Ф. Гаврилов [и др.] // Химия твердого тела. Свердловск, 1982. Вып. 5. С. 65 – 87.
- 5.3. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов / К. К. Ребане. М.: Наука, 1968. 213 с.
- 5.4. Pretzel P. E. Properties of lithium hydride. 2. Optical absorption by color centres / P. E. Pretzel, C. C. Rushing // J. Phys. and Chem. Solids. 1961. V. 17, № 3/4. P. 232 – 245.
- 5.5. Anderson A. Raman scattering, defect luminescence and phonon spectra of  $^7\text{LiH}$ ,  $^6\text{LiH}$  and  $^7\text{LiD}$  crystals / A. Anderson, P. Luty // Phys. rev. B. 1983. V. 28, № 6. P. 3415 – 3421.

- 5.6. Астафьева Л. В. Температурное тушение фотолюминесценции гидрида лития, активированного Tl, Sn, Sb, Bi / Л. В. Астафьева, Ф. Ф. Гаврилов, Б. Л. Двинянинов // Журн. прикл. спектроскопии. 1971. Т. 5, № 6. С. 1025 – 1029.
- 5.7. Гаврилов Ф. Ф. Спектры возбуждения и люминесценции гидрида лития, активированного оловом, индием и свинцом / Ф. Ф. Гаврилов, Б. Л. Двинянинов, В. И. Свиняков // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 11, № 6. С. 1145 – 1147.
- 5.8. Гаврилов Ф. Ф. Исследование люминесценции гидрида лития, активированного висмутом / Ф. Ф. Гаврилов [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 13, № 6. С. 1028 – 1031.
- 5.9. Ребане Л.А. Спектры люминесценции монокристаллов гидрида лития, активированных Ge, Pb, Sn при температуре 4,2 К / Л. А. Ребане [и др.] // Изв. АН Эст. ССР. Сер. Физика и математика. 1971. Т. 20, № 4. С. 483 – 486.
- 5.10. Ребане Л.А. Спектры люминесценции и возбуждения монокристаллов LiH и LiD при низких температурах / Л. А. Ребане [и др.] // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 35, вып. 1. С. 160 – 162.
- 5.11. Cholakh S. O. On the luminescence of ions with  $S^2$  configuration in lithium hydride crystals / S. O. Cholakh, G. Blasse // J. Solid State Chem. 1983. V. 46, № 11. P. 139 – 150.
- 5.12. Чолах С.О. Фотолюминесценция дейтерида лития, активированного ртутеподобными ионами / С. О. Чолах [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20, № 4. С. 722 – 724.
- 5.13. Пирогов В.Д. Технология получения и электронно-оптические свойства монокристаллов гидрида лития / В. Д. Пирогов [и др.] // Физика и химия гидридов: Всесоюз. семинар по гидридам металлов. Киев, 1972. С. 155 – 172.
- 5.14. Жуков В.М. Низкотемпературная люминесценция кристаллов гидрида лития, активированного свинцом / В. М. Жуков [и др.] // Физика твердого тела. 1984. Т. 26, вып. 7. С. 2226 – 2227.
- 5.15. Тютюнник О. И. Электронные и фононные состояния в монокристаллах гидрида лития: дис. ... канд. физ.-мат. наук / О. И. Тютюнник. Свердловск: УПИ, 1984. 151 с.
- 5.16. Тютюнник О. И. Проявление эффектов электрон-фононного взаимодействия в оптических спектрах гидрида лития /



- О. И. Тютюнник [и др.] // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, вып. 9. С. 2814 – 2815.
- 5.17. Тютюнник О. И. Особенности оптических электронно-колебательных спектров гидрида лития / О. И. Тютюнник [и др.]. Свердловск: УПИ, 1983. 26 с. Деп. в ВИНТИ 03.05.83, № 2346.
- 5.18. Жуков В. М. Низкотемпературная люминесценция кристаллов дейтерида лития, активированного свинцом / В. М. Жуков, С. О. Чолах // Химия тверд. тела. Свердловск, 1984. Вып. 7. С. 87 – 92.
- 5.19. Чолах С.О. Проявление колебательной структуры в спектрах низкотемпературной люминесценции кристаллов LiH и LiD / С. О. Чолах [и др.]. Свердловск: УПИ, 1985. 42 с. Деп. в ВИНТИ 06.05.85, № 5729.
- 5.20. G. E. Messer. A survey report on lithium hydride / G. E. Messer // Rep. NYO. 1960. № 9470.
- 5.21. Рубин И.Р. Электронное строение идеальных и дефектных кристаллов гидрида лития / И. Р. Рубин [и др.]. Свердловск: УПИ, 1985. 20 с. Деп. в ВИНТИ 20.08.85, № 6132.

*К главе 6*

- 6.1. Farr J. D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 14. P. 202 – 207.
- 6.2. Varma S. K. // J. Less-Common Met. S. K.Varma, F. C. Chang, C. B. Magee. 1978. V. 60, № 2. P. 47 – 63.
- 6.3. Kadir K., Noreus D.// Z. Phys. Chem. N.F. 1989. Bd. 1, №.4. P. 353 – 354.
- 6.4. Abell G. C., Bowman R. C. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70, № 6. P. 2611 – 2619.
- 6.5. Abell G. C., Bowman R. C. EPR studies of rhodium in LiH and LiD single crystals // Phys. Lett. 1977. V.60A. N.4. P.353–354.
- 6.6. Маккей К. Водородные соединения металлов/ К. Маккей. М.: Мир, 1968. 244 с.
- 6.7. Boatner L. A. et.al. // Phys. Rev. 1977. V. B16, № 1. P. 86 – 106.
- 6.8. Reynolds R. W., L. A. Boatner // Phys.Rev. 1975. V. B12, № 11. P. 4735 – 4754.
- 6.9. Sester G. G., Barksdale A. O., Estle T. I. // Phys Rev. 1975. V. B12, № 11. P. 4720 – 4734.

- 6.10. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини. М.: Мир, 1970. Т. 1, 2.
- 6.11. Ham F. S. Electron paramagnetic resonance / F. S. Ham; ed. by S. Geschwind. New-York: Plenum Press, 1972.
- 6.12. Еремин М.В. Межконфигурационные переходы в примесных центрах кристаллов. Спектроскопия кристаллов / М. В. Еремин; под ред. П. П. Феофилова. Л.: Наука, 1978. С. 39 – 45.
- 6.13. Радциг А.А. Параметры атомов и атомных ионов / А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- 6.14. Мотт Н.Ф. Электронные процессы в ионных кристаллах / Н.Ф. Мотт, Р. В. Герни. М.: ГИФМЛ, 1950. 200 с.
- 6.15. Лущик Ч.Б. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития / Ч.Б. Лущик, Ф.Ф. Гаврилов, Г.С. Завт, В.Г. Плеханов, С.О. Чолах. М.: Наука, 1985. 215 с.
- 6.16. Сабирзянов А.А. Выращивание монокристаллов гидрида и дейтерида лития, активированных  $4d$ - и  $5d$ -элементами / А.А. Сабирзянов, Д.В. Опарин, Г.И. Пилипенко, Ф.Ф. Гаврилов // Минералогическая кристаллография, кристаллогенезис, кристаллосинтез, под ред. Юшкина Н.П., Асхабова А.М. Сыктывкар: Изд-во УрО АН СССР, 1990. С.105-106.
- 6.17. Сабирзянов А.А. Центры окраски в монокристаллах гидрида лития, активированных  $4d$ - и  $5d$ -элементами / А.А. Сабирзянов, Г.И. Пилипенко, Д.В. Опарин, Ф.Ф. Гаврилов // II Республиканская конференция по физике твердого тела (физика диэлектриков и полупроводников): тезисы докладов. Ош, 1989. С.63.
- 6.18. Сабирзянов А.А. Фотостимулированные превращения центров окраски в монокристаллах гидрида лития, активированных родием / Сабирзянов А.А., Опарин Д.В., Пилипенко Г.И., Гаврилов Ф.Ф. // VII Всесоюзная конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов: тезисы докладов. Рига: ИФ АН Латв. ССР, 1989. Часть 2. С.497–498.
- 6.19. Сабирзянов А.А. Центры окраски в монокристаллах гидрида и дейтерида лития, активированных родием и иридием / А.А. Сабирзянов, Г.И. Пилипенко, Д.В. Опарин [и др] // II Республиканская конференция по физике твердого тела и новым областям ее применения: тезисы докладов. Караганда: Кар.ГУ, 1990. С.169.

- 6.20. Опарин Д.В. Примесные центры в монокристаллах LiH(D)-Rh и LiH(D)-Ir / Д.В. Опарин, А.А. Сабирзянов, Г.И. Пилипенко, Ф.Ф. Гаврилов // I Республиканская конференция молодых ученых и преподавателей физики: тезисы докладов. Фрунзе, 1990. С.78–79.
- 6.21. Пилипенко Г.И. ЭПР и оптическое поглощение кристаллов гидроида и дейтерида лития, активированных ионами групп палладия и платины / Г.И. Пилипенко, В.Г. Степанов, А.А. Сабирзянов и др. // X юбилейная научно–практическая конференция УПИ: тезисы докладов. Свердловск: УПИ, 1990. С.49–50.
- 6.22. Pilipenko G.I. Photostimulated processes in Jahn–Teller system LiH(D) –Ru / G.I. Pilipenko, A.A. Sabirzyanov, D.V. Oparin, V.G. Stepanov, F.F. Gavrilov // Proceedings of International Symposium on Luminescent Detector and Transformers of Ionizing Radiation (Lum-detr'91). Riga: Inst. of Solid State Physics, 1991. P.9.
- 6.23. Сабирзянов А.А. Люминесценция монокристаллов LiH(D)–Ru / А.А. Сабирзянов, Д.В. Опарин, Г.И. Пилипенко, Ф.Ф. Гаврилов // VII Всесоюзное – I Международное совещание "Физика, химия и технология люминофоров". Luminophor-92: тезисы докладов. Ставрополь: НПО "Люминофор", 1992. С.128.
- 6.24. Pilipenko G.I. Teller effect in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of  $\text{Ru}^+$  Ions in Lithium Hydride and Deuteride / G .I. Pilipenko [at al.] // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. Vol.4. No.15. P. 4047- 4054.
- 6.25. Pilipenko G.I. Photostimulated Processes in the Jahn-Teller System LiH(D)-Ru / G. I. Pilipenko [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. Vol. 4, No.15. P.4055-4061.
- 6.26. Пилипенко Г.И. Локальные состояния в гидриде и дейтериде лития: дис. доктора физ.– мат. наук /Г.И. Пилипенко. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1996. 313 с.
- 6.27. Сабирзянов А.А. Люминесценция монокристаллов LiH(D)-Ru // А.А. Сабирзянов А.А., Опарин Д.В., Пилипенко Г.И., Гаврилов Ф.Ф. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29, №10. С.1348 – 1349.
- 6.28. Пилипенко Г.И. Преобразование примесных центров в монокристаллах гидроида и дейтерида лития под действием ультрафиолетовой радиации // Пилипенко Г.И., Сабирзянов А.А., Опарин Д.В.,

Гаврилов Ф.Ф. Тез. док. VIII конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Ч. II. Томск, 1993. С.73.

- 6.29. Pilipenko G.I. EPR in LiH(D): Me (Me – Rh, Ir, Ru) Single Crystals // Pilipenko G.I., Sabirzyanov A.A., Oparin D.V., Stepanov V.G. // Extended Abstracts XXVII Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena. V. 1, Kazan, 1994. P.488 – 489.
- 6.30. Пилипенко Г.И. Парамагнитные дефекты в монокристаллах LiH(D), активированных Rh, Ir и Ru / Г.И. Пилипенко, А.А. Сабирзянов, Д.В. Опарин, Ф.Ф. Гаврилов // I научно–техническая конференция физико–технического факультета: сб. тезисов докладов. Екатеринбург: УГТУ, 1994. С.93.
- 6.31. Pilipenko G.I. EPR in LiH(D): Me (Me – Rh, Ir, Ru) Single Crystals // Pilipenko G.I., Sabirzyanov A.A., Oparin D.V., Stepanov V.G. // Extended Abstracts XXVII Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena. V. 1. Kazan, 1994. P.488 – 489.
- 6.32. Сабирзянов А.А. Оптическое поглощение монокристаллов гидрида лития различного изотопного состава, активированного родием // А.А. Сабирзянов А.А., Опарин Д.В., Пилипенко Г.И. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31, №7. С.1–7.
- 6.33. Сабирзянов А.А. Оптическая спектроскопия и ЭПР примесных центров окраски в монокристаллах гидрида и дейтерида лития, активированных ионами переходных металлов VIII группы / А.А. Сабирзянов, Д.В. Опарин, Г.И. Пилипенко, Ф.Ф. Гаврилов // X Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов: тезисы докладов. Санкт–Петербург, 1995. С.284 – 285.
- 6.34. Пилипенко Г.И. Преобразование примесных иридиевых центров в монокристаллах LiH и LiD под действием ультрафиолетовой радиации / Г.И. Пилипенко, Д.В. Опарин, А.А. Сабирзянов, Ф.Ф. Гаврилов // Тез. докл. 9–й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов. Томск, 1996. С.315-316.
- 6.35. Пилипенко Г.И. ЭПР и оптическое поглощение кристаллов LiH и LiD, легированных родием // Г.И. Пилипенко, А.А. Сабирзянов, Д.В. Опарин // Химия твердого тела и новые материалы: сборник докладов. Екатеринбург, 1996. Т.1. С.313.

- 6.36. Пилипенко Г.И. Донорные экситоны в монокристаллах LiH и LiD // Г.И. Пилипенко // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сборник научн. трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. Вып. 17. С.124 – 125.
- 6.37. Pilipenko G.I. Donor excitons in LiH and LiD monocrystals // G.I. Pilipenko // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions: Abstracts and program. Ekaterinburg: Ural State Technical University – UPI, 2004. P. 117
- 6.38. Пилипенко Г.И. Донорные экситоны в монокристаллах LiH и LiD // Г.И. Пилипенко // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып. 8. С.1512 – 1514.
- 6.39. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов // К.К. Ребане. М.: Наука, 1968. 231 с.
- 6.40. Fitchen D.B. Zero-phonon transition // D.B. Fitchen. In: Physics of color centers / Ed. by Fowler W.B. New York – London: Academic Press, 1966. P.293 – 350.
- 6.41. Лущик Ч.Б. Электронные возбуждения в кристаллах LiH и LiD // Ч.Б. Лущик, В.Г. Плеханов, Г.С. Завт [и др.] // Труды ИФА АН ЭССР. 1977. Т.47. С. 7–58.
- 6.42. Anderson J.L. Isotopic Effects on the Thermal expansion of Lithium Hydride // J.L. Anderson, J. Nasise, K. Philipson, D.E. Pretzel J. Phys. and Chem. Solids. 1970. Vol. 31, № 4. P. 613 – 618.
- 6.43. Pretzel F. E., Rushing C. C. // J. Phys and Chem. Solids. 1961. Vol. 17, No. 3/4. P. 232 – 245.
- 6.44. Шпильрайн Э.Э. Гидрид лития. Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович. М.: Изд-во стандартов, 1972. 108 с.

#### *К главе 7*

- 7.1. Шульгин Б. В., Гаврилов Ф. Ф., Стадухин В. М. // Тезисы докл. XV Всесоюзн. совещания по люминесценции. Тбилиси, 1966. С. 78.
- 7.2. Шульгин Б. В. Фото- и радиолюминесценция гидрида лития и цирконосиликатов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Б. В. Шульгин. Свердловск: УПИ, 1967. 22 с.
- 7.3. Kobayashi M. Introduction to Scintillators / M. Kobayashi // Proceedings of the KEK-RCNP International School and Workshop on Scintil-

lating Crystals and their Applications in Particle and Nuclear Physics. November 17–18, 2003. Ed. by M. Kobayashi and S. Sugimoto. High Energy Accelerator Research Organization. Tsucuba, 2004. P. 5–14.

- 7.4. Wojtowich A. Y. [et. al.] // Phys. Rev. 1994. Vol. B.49. P. 14880.
- 7.5. Коржик М. В. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов / М. В. Коржик. Минск: БГУ, 2003. 263 с.
- 7.6. Терентьев Г. И. Исследование рентгено– и радиолюминесценции гидроида и дейтерида лития: автореф. дис. ... канд. физ.–мат. наук / Г. И. Терентьев. Свердловск: УПИ, 1976. 20 с.
- 7.7. Алукер Э. Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно–галогидных кристаллов / Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов. Рига: Зинатне, 1979. 252 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>                                           | <b>3</b>  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>                                              | <b>6</b>  |
| <b>ГЛАВА 1. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ LiH и LiD</b>                   |           |
| <b>МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА-СТОКБАРГЕРА .....</b>                         | <b>10</b> |
| 1.1. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МОДЕЛИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ .....       | 10        |
| 1.2. ВЫБОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ LiH и LiD ИЗ РАСПЛАВОВ. 14 |           |
| 1.2.1. Метод Бриджмена–Стокбаргера.....                            | 20        |
| 1.2.2. Метод Чохральского .....                                    | 21        |
| 1.2.3. Метод Добржанского .....                                    | 24        |
| 1.2.4. Метод Степанова .....                                       | 25        |
| <b>ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ</b>                             |           |
| <b>КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ LiH и LiD ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ</b>              |           |
| <b>МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО .....</b>                                  | <b>32</b> |
| 2.1. УСТАНОВКА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ                  |           |
| ЧОХРАЛЬСКОГО .....                                                 | 32        |
| 2.1.1. Ростовая камера, узел нагрева и блок высокоточного          |           |
| регулирования и контроля температуры .....                         | 35        |
| 2.1.2. Вакуумно-распределительная система и система очистки и      |           |
| напуска газов .....                                                | 37        |
| 2.1.3. Методика приготовления расплава и выращивания               |           |
| монокристаллов дейтерида (гидрида) лития .....                     | 39        |
| 2.2. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ И РЕЖИМОВ ВЫРАЩИВАНИЯ .....         | 41        |
| 2.3. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В МЕТОДЕ ЧОХРАЛЬСКОГО .....     | 43        |
| 2.3.1. Механизмы роста и морфология кристаллов, выращенных из      |           |
| расплава .....                                                     | 43        |
| 2.3.2. Морфология и механизмы роста кристаллов LiH и LiD.....      | 47        |
| 2.4. АТТЕСТАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДАМИ ЧОХРАЛЬСКОГО И     |           |
| БРИДЖМЕНА–СТОКБАРГЕРА.....                                         | 49        |
| 2.4.1. Анализ структурного совершенства и состава примесей .....   | 49        |
| 2.4.2. Исследование внутренних напряжений .....                    | 52        |
| 2.4.3. Изучение субструктуры методом оптической микроскопии.....   | 56        |
| 2.4.4. Измерение показателя преломления и влияние состояния        |           |
| поверхности кристаллов на его величину .....                       | 61        |
| 2.4.5. Способ защиты поверхности от коррозии .....                 | 65        |

|                                                                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ ГИДРИДА ЛИТИЯ .....</b>                                        | <b>70</b>  |
| 3.1. Электронное строение LiH .....                                                                                             | 70         |
| 3.2. Экситонные состояния в кристаллах LiH и LiD .....                                                                          | 71         |
| 3.2.1. Оптические и люминесцентные проявления свободных экситонов, изотопические эффекты и экситон-фононное взаимодействие..... | 71         |
| 3.2.2. Связанные экситоны большого и малого радиуса, их проявление в спектрах вторичного свечения .....                         | 84         |
| 3.2.3. Миграция энергии к примесному центру.....                                                                                | 91         |
| 3.2.4. Зонная релаксация и время жизни свободных экситонов.....                                                                 | 94         |
| 3.3. Оптическая, фотоэлектронная и люминесцентная ВУФ-спектроскопия .....                                                       | 98         |
| 3.3.1. Оптические спектры LiH и LiD в ВУФ-области .....                                                                         | 98         |
| 3.3.2. Фотоэлектронные спектры .....                                                                                            | 104        |
| 3.3.3. Эффект размножения электронных возбуждений .....                                                                         | 104        |
| 3.4. Локализация электронных возбуждений на дефектах .....                                                                      | 110        |
| 3.4.1. Поглощение в области длинноволнового края фундаментального поглощения .....                                              | 110        |
| 3.4.2. Резонансное вторичное свечение связанных экситонов большого радиуса .....                                                | 115        |
| 3.4.3. Резонансное вторичное свечение связанных экситонов малого радиуса .....                                                  | 129        |
| 3.5. Донорные экситоны в LiH и LiD, легированных переходными элементами .....                                                   | 131        |
| <b>ГЛАВА 4. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ LiH .....</b>                                                        | <b>135</b> |
| 4.1. Образование радиационных дефектов Френкеля при ударном и подпороговом механизмах .....                                     | 135        |
| 4.2. Безызлучательный распад экситонов с образованием френкелевских дефектов в чистых и примесных кристаллах LiH .....          | 138        |
| 4.3. Кинетика дефектов решетки гидрида лития .....                                                                              | 147        |
| 4.3.1. Ионная проводимость .....                                                                                                | 149        |
| 4.3.2. Самодиффузия в монокристаллах LiH .....                                                                                  | 152        |
| 4.3.3. Электропроводность при высоких давлениях.....                                                                            | 157        |



|                                                                                                                                                   |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ГЛАВА 5. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ГИДРИДА И ДЕЙТЕРИДА ЛИТИЯ.....</b>        | <b>165</b> |
| 5.1. Колебательная структура в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции легированных кристаллов LiD и LiH при низких температурах ..... | 165        |
| 5.2. Люминесцентная спектроскопия кристаллов LiD:Sn и LiH:Sn.....                                                                                 | 168        |
| 5.3. Люминесцентная спектроскопия кристаллов LiH:Pb и LiD:Pb.....                                                                                 | 174        |
| 5.4. Люминесцентная спектроскопия кристаллов LiH:Sb и LiH:Bi .....                                                                                | 181        |
| 5.5. Анализ электронно-колебательной структуры в спектрах фотолюминесценции примесных центров .....                                               | 184        |
| <b>ГЛАВА 6. АБСОРБЦИОННАЯ И ЭПР–СПЕКТРОСКОПИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 4D-ПЕРЕХОДНЫХ ГРУПП.....</b>                                     | <b>193</b> |
| 6.1. Оптические свойства и фотостимулированные процессы в кристаллах LiH(D):Ru .....                                                              | 193        |
| 6.2. Спектры ЭПР кристаллов LiH(D):Ru .....                                                                                                       | 197        |
| 6.3. Эффект Яна–Теллера в легированных кристаллах LiH.....                                                                                        | 201        |
| 6.4. Оптическое поглощение и ЭПР кристаллов LiH(D)-Rh .....                                                                                       | 212        |
| 6.5. Оптическое поглощение и ЭПР кристаллов LiH(D)–Ir .....                                                                                       | 228        |
| <b>ГЛАВА 7. ДЕТЕКТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ ГИДРИДА ЛИТИЯ.....</b>                                                                     | <b>234</b> |
| 7.1. Сцинтилляционные свойства легированных кристаллов LiH.....                                                                                   | 235        |
| 7.2. Люминесцентные, сцинтилляционные, термолюминесцентные материалы на основе кристаллов LiH(D): описание изобретений .....                      | 239        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>                                                                                                                           | <b>280</b> |
| <b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>                                                                                                             | <b>287</b> |
| <b>СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....</b>                                                                                                           | <b>322</b> |

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЛЭ – автолокализованный экситон  
ВЕ – связанный экситон (bound exciton)  
ВС – вторичное свечение  
ВУФ – вакуумный ультрафиолет  
ДКФП – длинноволновый край фундаментального поглощения  
РВС – резонансное вторичное свечение  
РД – радиационный дефект  
РКРС – резонансное комбинационное рассеяние света  
РЭВ – размножение электронных возбуждений  
СВЭ – связанный экситон  
СИ – синхротронное излучение  
СЛ – спектр люминесценции  
СВЛ – спектр возбуждения люминесценции  
СО – спектр отражения  
СП – спектр поглощения  
СТС – сверхтонкая структура  
ССТС – суперсверхтонкая структура  
СЭ – свободный экситон  
ТСЛ – термостимулированная люминесценция  
УФ – ультрафиолет  
ЭВ – электронные возбуждения  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
*LO*-фонон – продольный оптический фонон  
 $E_g$  – минимальная ширина запрещенной зоны  
 $E_v$  – ширина валентной зоны

*Научное издание*

***Пустоваров Владимир Алексеевич***

***Жуков Владимир Михайлович***

***Пилипенко Геннадий Иванович***

***Чолах Сеиф Османович***

***Шульгин Борис Владимирович***

**РАДИАЦИОННО–СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В КРИСТАЛЛАХ ГИДРИДА И ДЕЙТЕРИДА ЛИТИЯ**

**Редактор *Н.П. Кубыщенко***

**Компьютерный набор *авторский***

---

Подписано в печать

Формат

Бумага писчая

Плоская печать

Усл. печ. л. 18,61

Уч.– изд. л. 16,7

Тираж 50 экз.

Заказ

---

Редакционно–издательский отдел УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

[rio@mail.ustu.ru](mailto:rio@mail.ustu.ru)

Ризография НИЧ ФГАОУ ВПО УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19