

## ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕНТРОВ В ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КВг

Н. Г. Политов и Б. М. Трахброт

Методом инфракрасной спектроскопии изучены изменения микроструктуры приповерхностного слоя кристаллов КВг в результате аддитивного окрашивания и последующего отжига. Окрашивание проводилось в парах калия при 600—650° С в течение 3—4 час. с последующим резким охлаждением водой. Окрашенные образцы вместе с контрольными отжигались при 600—650° С до полного обесцвечивания. Спектральные измерения проводились на спектрофотометре UR-10 в области 400—5000 см<sup>-1</sup>. Параллельно с колебательными спектрами измерялись электронные спектры поглощения.

В инфракрасном спектре окрашенных образцов наблюдается полоса при 445 см<sup>-1</sup> [1] и слабая полоса при 1410 см<sup>-1</sup> (рис. 1, а). После 3,5-часового отжига на воздухе и по-

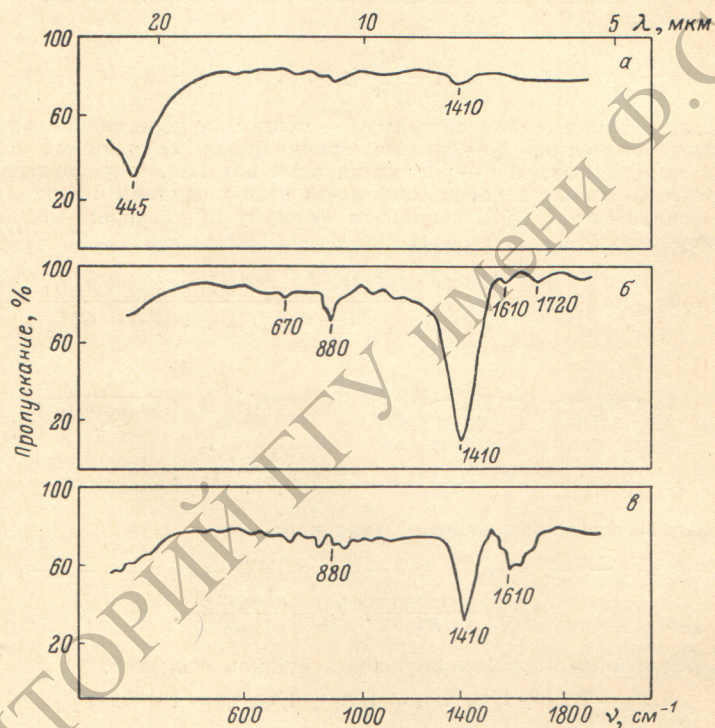


Рис. 1. Инфракрасные спектры монокристалла КВг (толщина 0,76 см).

а — после аддитивного окрашивания в парах калия при 630° С, б — после отжига на воздухе при 600° С и резкого охлаждения, в — спустя 20 дней после отжига.

следующего резкого охлаждения образца сильно увеличивается интенсивность полосы 1410 см<sup>-1</sup>, U-полоса исчезает, возникают новые полосы (рис. 1, б). При исследовании образцов, которые выкальвывались из середины окрашенного и отожженного блока, никаких полос в инфракрасном спектре не наблюдалось. Таким образом, центры, ответственные за описанные полосы, образуются в результате взаимодействия поверхности аддитивно окрашенного кристалла с воздухом во время отжига.

Известно, что полоса 1410 см<sup>-1</sup> соответствует неполносимметричным валентным колебаниям ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [2-4] в монокристаллах КВг, полносимметричное деформационное колебание молекулярного иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> дает полосу поглощения при 880 см<sup>-1</sup>, а неполносимметричное деформационное колебание лежит в области 680 см<sup>-1</sup> [2-4]. В спектрах образцов после отжига наблюдаются одновременно все три полосы, поэтому можно считать доказанным, что после отжига аддитивно окрашенных кристаллов КВг и последующего резкого охлаждения на воздухе в них возникают молекулярные центры CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, расположенные в анионных узлах решетки. Но после отжига и последующего медленного охлаждения на воздухе в приповерхностном слое образца

туры при  
ни и по  
60° С в те  
е образцы  
ния. Спект  
5000 см<sup>-1</sup>.  
ры погло  
45 см<sup>-1</sup> [1]  
духе и по

возникают также центры  $\text{NO}_3^-$ ; это подтверждается наличием полос поглощения 1350, 1060, 840, 710 см<sup>-1</sup> в спектре на рис. 2, б [2-4]. Таким образом, в приповерхностном слое образуются соединения  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ . Соединение  $\text{KNO}_3$  возникает, по нашим наблюдениям, лишь при достаточно медленном охлаждении кристалла, потому что в этом случае возрастает вероятность химической адсорбции азота и возникновения в приповерхностном слое ионов  $\text{NO}_3^-$ . В случае быстрого охлаждения кристалла от 600—650° С соединение  $\text{KNO}_3$ , имеющее температуру плавления 333° С, не образуется.

По всей вероятности, в процессе аддитивного окрашивания происходит физическая адсорбция молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  на поверхности кристалла, а также диффузия на некоторую глубину приповерхностного слоя. Это подтверждается следующим экспериментом. В вакууме одновременно отжигались аддитивно окрашенные образцы и образцы, выколотые из середины аддитивно окрашенного блока. В первом случае

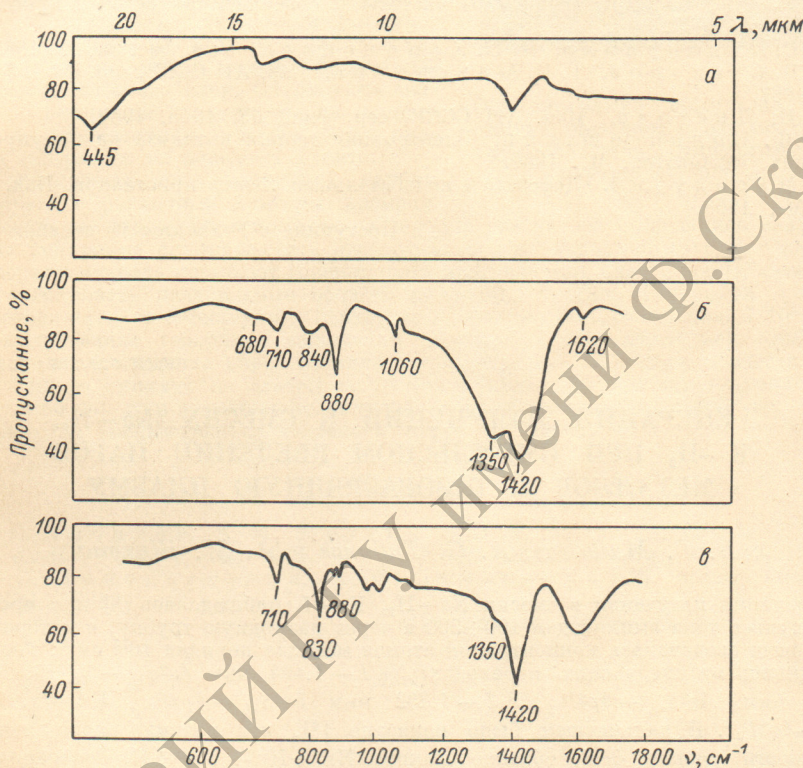


Рис. 2. Инфракрасные спектры монокристалла КВг (толщина 0.1 см).

а — после аддитивного окрашивания в парах калия при 600° С, б — после отжига на воздухе при 600° С и медленного охлаждения, в — спустя 5 дней после отжига.

в спектре появляются полосы, которые можно приписать поглощению молекулярными центрами  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Во втором случае никаких полос в спектре не возникает. Очевидно, физическая адсорбция молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  в процессе отжига переходит в химическую адсорбцию. Наблюдаемые полосы поглощения молекулярных ионов со временем испытывают превращения (рис. 1, в и 2, в).

Микроскопическое исследование кристаллов показало, что их поверхность сильно изменяется в процессе аддитивного окрашивания и отжига. На поверхности наблюдаются фигуры термического травления участков, адсорбированных молекул из воздуха. Механизм адсорбции представляется таким: в процессе аддитивного окрашивания, а также в процессе отжига центров окраски и коллоидов на поверхности возникают нестабильные электрически заряженные центры, на которых и происходит физическая адсорбция молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , поляризующихся в присутствии электрического поля [5, 6]. Химическая адсорбция в процессе аддитивного окрашивания маловероятна. Ее вероятность резко возрастает в процессе отжига аддитивно окрашенного кристалла, так как в процессе отжига находящиеся в приповерхностном слое кристалла физически адсорбированные поляризованные молекулы вступают в реакцию с адсорбированным там же кислородом и с электронами, освобожденными при отжиге центров окраски, образуя молекулярные центры  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ .

Итак, при аддитивном окрашивании и последующем отжиге кристалла КВг изменяется микроструктура приповерхностного слоя, в нем образуются молекулярные

поны  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Описанная обработка кристаллов является еще одним способом создания в решетке примесных молекулярных центров, столь интенсивно изучаемых в последнее время [2-4, 7] и обычно создаваемых путем добавки соответствующих компонентов в шихту.

Возможное каталитическое действие красящих центров нельзя не учитывать при температурных исследованиях или термообработке окрашенных кристаллов и при их применении.

Авторы признательны Т. И. Максимовой за полезное обсуждение.

### Литература

- [1] Н. В. Етзел. Phys. Rev., 118, 1150, 1960.
- [2] Г. Р. Закис. Сб. «Проблемы чистоты и совершенства ионных кристаллов», Тарту, 1969.
- [3] Н. С. Пидзырайло, И. Н. Халимонова. Укр. физ. ж., 12, 1063, 1967.
- [4] А. И. Стеханов, Т. И. Максимова. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 2017, 1967.
- [5] Г. И. Дистлер. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1045, 1968.
- [6] Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, М., 1960.
- [7] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Изд. «Мир», М., 1968.

Поступило в Редакцию 16 декабря 1970 г.

УДК 621.373 : 535 (206.3)

## ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В СМЕСЯХ $\text{Na}-\text{H}_2$ , $\text{K}-\text{H}_2$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВВЕДЕНИИ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОРАЗРЯДНУЮ ПЛАЗМУ

В. Г. Мишаков, А. С. Тибиллов и А. М. Шухтин

Генерация излучения в смесях  $\text{Na}-\text{H}_2$ ,  $\text{K}-\text{H}_2$  наблюдалась [1] при прохождении импульса тока амплитудой 100-500 а через разрядную трубку, в которой с помощью печи создавалась концентрация атомов металла порядка  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Генерация наблюдалась на следующих переходах:  $\text{Na I}-1.404$  мкм  $4s^2S_{1/2}-3p^2P_{3/2}$ ,  $\text{Na I}-1.328$  мкм  $4s^2S_{1/2}-3p^2P_{1/2}$ ,  $\text{K I}-1.252$  мкм  $5s^2S_{1/2}-4p^2P_{3/2}$ ,  $\text{K I}-1.243$  мкм  $5s^2S_{1/2}-4p^2P_{1/2}$ . В дальнейшем было показано [2], что возникновение инверсной заселенности уровня  $4s^2S_{1/2}$  обязано реакции  $\text{Na}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Na}^* + \text{H}$ . Генерация началась спустя 1 мксек. после начала импульса и продолжалась в течение импульса, но не более 10 мксек. Нами были воспроизведены эти генерации в холодных разрядных трубках при импульсном введении паров в газоразрядную плазму. Метод импульсного введения паров заключается в следующем. На стенке разрядной трубки создается металлический слой натрия или калия, после чего через трубку пропускались два импульса тока, задержанные относительно друг друга на времена порядка  $\tau=10^{-4}-10^{-2}$  сек. Первый импульс тока (его длительность и амплитуда могли меняться в широких пределах) срывает атомы металла со стенок разрядной трубки, и в течение интервала времени 150-500 мксек. после этого импульса в трубке существовала смесь  $\text{Na}-\text{H}_2$ , состав которой, как показали интерферометрические исследования, был благоприятен для получения генерации. Если в течение этого промежутка времени через трубку пропустить второй импульс тока, возбуждая полученные пары, то можно было наблюдать генерацию излучения на всех четырех перечисленных выше переходах, а на первых двух также и сверхизлучение. Однако при увеличении длительности первого импульса было замечено, что генерация излучения на всех переходах имеет место на заднем фронте первого импульса, при этом длительность ее сильно возрастала и могла достигать 300 мксек. (см. рисунок). Относительно генерации такого типа были установлены следующие экспериментальные факты.

1. Она имеет место только при наличии на поверхности разрядной трубки металлического слоя натрия или калия. При пропускании аналогичного токового импульса через пары, полученные нагреванием отрезка с металлом, генерация излучения наблюдается только за передним фронтом импульса в течение 10 мксек.

2. Генерация излучения существует при плотностях тока порядка  $10 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ . Такие токи в течение длительного промежутка времени развиваются на заднем фронте импульса при аперидическом разряде конденсатора большой емкости. Увеличивая емкость конденсатора до 300 мкф и растягивая тем самым во времени область благоприятных токов, можно было получить генерацию излучения длительностью до