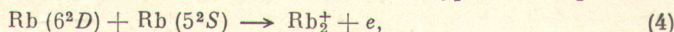


сом (1)) от произведения концентраций на 6^2D - и 5^2S -уровнях рубидия. Определенная по наклону прямой константа скорости процесса (3) оказалась равной $\langle Qv \rangle_3 = (1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T=475 \text{ К}$, причем не наблюдалось изменения величины $\langle Qv \rangle_3/\bar{v}$ в интервале температур $425 \text{ К} \leq T \leq 525 \text{ К}$.

В условиях эксперимента при оптическом заселении 6^2D -уровней возможно каскадное заселение нижних 7^2P , 4^2F -состояний. По аналогии с цезием [2] мы считаем, что вклад 7^2P -состояний в ионизационный ток мал ввиду малости эффективного сечения соответствующего процесса, а ионизация с 4^2F -уровней мала ввиду малой концентрации на этих уровнях ($N_{4^2F} \approx 10^{-2} \cdot N_{6^2D}$). В эксперименте существует принципиальная возможность ступенчатой фотоионизации с уровней 6^2D светом резонансных линий $\lambda = 769.8 \div 766.4 \text{ нм}$. Простая оценка показывает, что при величине сечения ступенчатой фотоионизации $\sigma_{\text{с. ф.}} \approx 10^{-17} \text{ см}^2$ и предположений о том, что вся вносимая в лампу накачки энергия излучается на $\lambda = 769.8 \div 766.4 \text{ нм}$, ионный ток из объема, обусловленный ступенчатой фотоионизацией, на 2–3 порядка меньше наблюдаемого. Кроме того, указанный процесс не может объяснить наблюдаемую в эксперименте пропорциональность ионного тока концентрации нормальных атомов при $N_{6^2D} = \text{const}$. Поэтому мы отождествляем ионизацию с возбужденных 6^2D -уровней с процессом



тогда в предположении максвелловского распределения скоростей атомов $\bar{Q} = (2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ при $T=475 \text{ К}$.

Таким образом, результаты нашего эксперимента с рубидием и опубликованные ранее [2] данные по цезию не противоречат заключению о том, что ассоциативная ионизация может идти эффективно для возбужденных состояний атома, потенциал ионизации которых сравним с энергией диссоциации образующегося молекулярного иона [4].

Литература

- [1] А. Н. Ключарев. Ж. прикл. спектр., 20, 342, 1974.
- [2] Б. В. Добролеж, А. Н. Ключарев, В. Ю. Сепман. Опт. и спектр., 38, 1090, 1975.
- [3] А. Н. Ключарев, В. Ю. Сепман. Опт. и спектр., 38, 1230, 1975.
- [4] М. Б. Смирнов. Ионы и возбужденные атомы в плазме. Атомиздат. М., 1974.

Поступило в Редакцию 1 июля 1975 г.

УДК 535.32+535.34 : 548.0

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ В ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

В. И. Александров, А. Б. Васильев, Ю. А. Калгин,
Л. Д. Кисловский и В. М. Татаринцев

Двуокись циркония представляет большой интерес как высокотемпературный оптический материал, обладающий большим показателем преломления, высокой твердостью, широкой областью пропускания.

До недавнего времени монокристаллы стабилизированной двуокиси циркония выращивали гидротермальным способом [1, 2]. К сожалению, малые размеры таких кристаллов не позволяли проводить оптические измерения. Поэтому литературные данные по инфракрасным спектрам основаны на исследованиях зеркального отражения от прессованного поликристаллического порошка ZrO_2 и на изучении пропускания смеси малого количества ZrO_2 и прозрачного в ИК области спектра материала [3, 4]. Поскольку двуокись циркония может существовать в трех кристаллических модификациях — моноклинной, тетрагональной и кубической, представляет интерес сообщение о возможности диагностики наличия различных фаз по спектрам пропускания [5]. Минимумы пропускания для стабилизированной кубической фазы отмечались в области 350 и 600 см^{-1} [3], а максимум отражения на частоте 480 см^{-1} [4].

В последнее время в лаборатории колебаний ФИАН были получены достаточно однородные по структуре монокристаллы больших размеров, пригодные для оптических измерений [6]. В данной работе определены оптические характеристики монокристаллов двуокиси циркония, стабилизированных 10% мол. окиси иттрия в кубической фазе с решеткой типа флюорита.

При измерениях использовались инфракрасные спектрофотометры JASCO DS-301, HITACHI FIS-3 с приставками для измерения отражения. Фотометрическая погрешность в пределах 1% от всей шкалы. На рис. 1 представлены результаты измерения отражения для системы ZrO_2 —10% мол. Y_2O_3 . При обработке результатов измерения отражения были учтены слабые полосы, вызванные поглощением адсорбированных на

поверхности молекул CO_2 и групп OH^- [7]. Оптические характеристики в области собственных колебаний кристаллической решетки определялись по спектрам отражения при помощи дисперсионных соотношений Крамера—Кронига.

Для вычисления изменения фазы φ при отражении численно программировались следующие формулы [8]:

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\omega) &= -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \\ \varphi(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'} \ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right| d\omega'. \end{aligned} \right\} (1)$$

Вычисления по этим формулам дали результаты, совпадающие с точностью машинного расчета. Здесь R — коэффициент отражения, ω — частота.

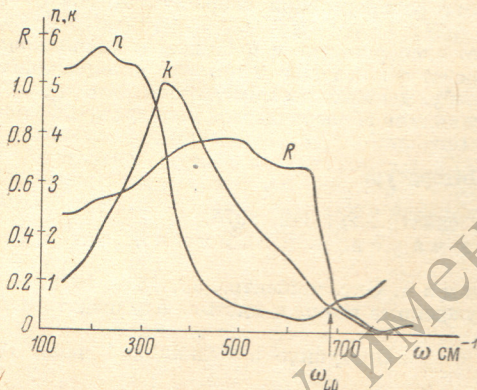


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения и оптических характеристик ZrO_2 — 10% мол. Y_2O_3 . $k_{\max} = 5,4$; собственная частота $\omega_{T0} = 385 \text{ см}^{-1}$; $\omega_{L0} = 685 \text{ см}^{-1}$.

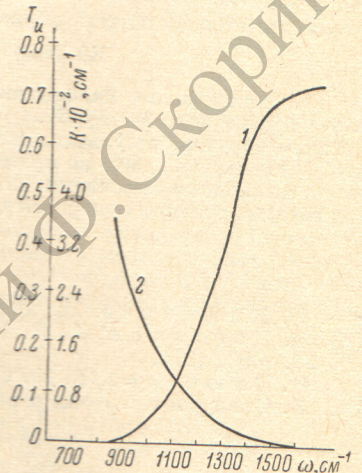


Рис. 2. Край полосы поглощения ZrO_2 — 10% мол. Y_2O_3 .

1 — измеренное пропускание ($d = 0,56 \text{ мм}$), 2 — показатель поглощения K (в см^{-1}).

Показатели преломления n и поглощения k определялись по известным формулам

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{1 - R}{1 - 2\sqrt{R} \cos \varphi + R}, \\ k &= \frac{2\sqrt{R} \sin \varphi}{1 - R} n. \end{aligned} \right\} (2)$$

Вне диапазона измерений коэффициент отражения аппроксимировался постоянной величиной, используя его значения на краях измеряемого диапазона. Данные о диэлектрической проницаемости ϵ_r и тангенсе угла потерь $\text{tg } \delta$ на частоте 1 кГц ($\epsilon_r = 28$, $\text{tg } \delta = 6 \cdot 10^{-3}$), а также данные по показателю преломления в видимой области ($n = 2,20$) подтвердили справедливость выбранной асимптотики отражения [9]. Спектр отражения заменялся двумя массивами точек — коэффициентами отражения и соответствующих им частот в обратных сантиметрах. Выбор точек обуславливался возможными линейной интерполяции отражения между ними. Расчет проводился на ЭВМ М-220М.

На рис. 1 представлены результаты расчета n и k для ZrO_2 — 10% мол. Y_2O_3 . Оценки ошибок определения n и k , обусловленных погрешностями измерений, были проведены при помощи вариации коэффициентов отражения в пределах принятых величин погрешностей. При этом учитывалась монотонность спектра отражения. Расчет показал, что абсолютная ошибка не превышала 5% от максимальной величины n и k соответственно, а значения частоты максимума поглощения и площадь под кривой поглощения устойчивы к вариации исходных данных. Хотя измерения отражения проводились при угле падения до 15° , контрольный расчет показал, что в данном случае погрешность из-за неравенства угла нулю много меньше, чем погрешность, возникающая из-за неточности экспериментальных данных.

В области относительной прозрачности оптические характеристики находились из пропускания T_u и отражения R_u плоскопараллельной пластинки, используя (интерференция не учитывалась) [10]

$$T_u = \frac{(1 - R^2) \exp(-Kd)}{1 - R^2 \exp(-2Kd)}, \quad (3)$$

где d — толщина пластинки, K — коэффициент поглощения в обратных сантиметрах, R — френелевское отражение от одной поверхности. Эти формулы допускают аналитическое решение

$$R = \frac{T_u^2 + 2R_u + 1 - R_u^2 - \sqrt{(T_u^2 + 2R_u + 1 - R_u^2)^2 - 4R_u(2 - R_u)}}{2(2 - R_u)}, \quad (4)$$

откуда

$$K = \frac{\ln\left(\frac{R_u - R}{RT_u}\right)}{d} \quad (5)$$

и

$$n = \frac{1 + R \pm \sqrt{4R - k^2(1 - R)^2}}{d}, \quad K = 4\pi\omega k. \quad (6)$$

Знак «плюс» — для показателя преломления большего единицы.

Формулы (4)–(6) полезны для оценки оптических характеристик в переходной области, где пропускание стремится к нулю, начинает сказываться дисперсия показателя преломления и коэффициент отражения нельзя считать постоянной величиной, не зависящей от частоты.

Экспериментальные данные и результаты расчета приведены на рис. 2. Дисперсию показателя преломления в области $1000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ удалось описать следующей эмпирической зависимостью (ω в см^{-1}).

$$n^2 = 4.2 + \frac{0.744 \cdot 10^6}{751^2 - \omega^2}.$$

В отличие от щелочно-галогидных монокристаллов, у которых дисперсия определяется собственной частотой, здесь в эмпирической зависимости получена приблизительно двукратная собственная частота ($751 \simeq 2\omega_{TO}$, рис. 1), которая близка к частоте продольных фононов $\omega_{LO} = 685\text{ см}^{-1}$ (максимум функции потерь). Эта частота, как известно, лежит при значении действительной части диэлектрической проницаемости, равной нулю, т. е. при $n = k$.

По-видимому, можно попытаться объяснить наблюдаемый эффект активацией обертон равномерно входящей в решетку примесью. С этим же связана малая прозрачность материала уже с $\omega = 880\text{ см}^{-1}$ (11.36 мкм) (рис. 2). Таким образом, тонкая плоскопараллельная пластинка ($d = 0.2\text{ мм}$) пропускает от 0.245 до 11.8 мкм, при этом края поглощения не обладают выраженной структурой.

К изменению концентрации стабилизирующей добавки Y_2O_3 оказался чувствительным коротковолновый склон отражения.

Результаты расчета оптических характеристик показывают, что исследуемый материал обладает исключительно широкой колебательной полосой и тем самым представляет особый интерес как чисто модельное вещество, позволяющее исследовать также нелинейные явления, как влияние ангармоничности на оптические характеристики при условии использования независимых данных.

Авторы выражают благодарность Ю. К. Воронько, Б. Н. Гречушникову, В. В. Осико и Э. Б. Перекалшой.

Литература

- [1] В. А. Кузнецов, О. В. Сидоренко. Кристаллография, 13, 748, 1968.
- [2] Y. Fujiki, T. Mitsuhashi, Y. Suzuki. J. Am. Ceram. Soc., 55, 223, 1972.
- [3] C. M. Phyllippi, K. S. Mazdiyasm. J. Am. Ceram. Soc., 54, 254, 1971.
- [4] Reactivity of Solids. J. Wiley a. Sons, N. Y., 1965.
- [5] N. T. McDevitt, W. L. Bann. J. Am. Ceram. Soc., 47, 622, 1964.
- [6] В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев. Вестн. АН СССР, № 12, 29, 1973.
- [7] Н. Е. Третьяков, Д. В. Поздняков, О. М. Оранская, В. Н. Филимонов. ЖФХ, 44, 1077, 1970.
- [8] F. Stern. Solid State Phys., 15, 300, 1963.
- [9] В. И. Александров, Е. Е. Ломонова, А. А. Майер, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, В. Т. Удовенчик. Краткие сообщ. по физике, № 11, ФИАН, 1972.
- [10] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия. Изд. «Мир», М., 1972.

Поступило в Редакцию 4 июля 1975 г.