

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ NaCl

Л. Ф. Ворожейкина, В. В. Мумладзе и Т. Г. Хулордава

В спектре поглощения неокрашенных кристаллов NaCl в ультрафиолетовой области наблюдается полоса с максимумом при 192—196 нм и в инфракрасной области — при 2.9 мкм. Изучение свойств этих полос дает основание полагать, что они обусловлены ионами гидроксила, внедренными в решетку в процессе выращивания кристаллов. Показано, что присутствие ионов OH^- в решетке оказывает существенное влияние на процессы образования и превращения центров окраски. Так, наличие ионов OH^- приводит к уменьшению генерируемых под действием радиации F -центров и оказывает стимулирующее действие на реакции фотохимического превращения $F \rightarrow F_n$ вплоть до частиц щелочного металла.

С развитием квантовой электроники на основе щелочно-галоидных кристаллов с центрами окраски разрабатываются источники когерентного излучения, системы оптической записи и хранения информации и т. д. [1-4]. Поэтому исследование процессов образования и превращения центров окраски не теряет своей актуальности. Наличие примесей в щелочно-галоидных кристаллах оказывает существенное влияние на протекание в них электронных и ионных процессов. Особый интерес представляют кислородосодержащие примеси и, в частности, ионы гидроксила, внедряющиеся в решетку при выращивании кристаллов на воздухе [5, 6]. Ионы гидроксила приводят к появлению в ультрафиолетовой области спектра полосы поглощения, обусловленной электронным переходом, и полосы в инфракрасной области, обусловленной колебаниями ионов. Известно, что наиболее характерным поглощением в инфракрасной области для ионов OH^- в различных щелочно-галоидных кристаллах является поглощение при 2.9—2.7 мкм ($3450\text{—}3700\text{ см}^{-1}$) [7, 8]. В кристаллах NaCl поглощение, обусловленное гидроксидом и кислородосодержащими примесями, исследовано мало [9, 10].

В данной работе исследованы полосы поглощения в широкой области спектра монокристаллов NaCl, полученных от разных заводов-поставщиков. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометров Specord UV VIS и UR-10. Для кристаллов I партии (NaCl-I) в ультрафиолетовой области спектра наблюдалась интенсивная полоса поглощения с максимумом при 192—196 нм ($51.5\text{—}52 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$), а для кристаллов II партии (NaCl-II) этой полосы не наблюдалось (рис. 1, кривые 1, 3). Коэффициент поглощения в максимуме 192—196 нм-полосы для образцов, выколотых из разных участков одного и того же монокристаллического слитка, изменяется в пределах $10\text{—}13\text{ см}^{-1}$. В инфракрасной области спектра для кристаллов NaCl-I наблюдалась широкая полоса пропускания с максимумом при 2.9 мкм (3420 см^{-1}) и полоса с максимумом при 6.1 мкм (1670 см^{-1}). Кристаллы же NaCl-II оказались прозрачными в области 2—20 мкм (рис. 2, кривые 1, 3).

Высокотемпературная закалка на воздухе (650°C , 1 час.) приводит к росту концентрации и возникновению центров, ответственных за полосу при 192—196 нм в спектре поглощения кристаллов NaCl-I и NaCl-II соответственно (рис. 1, кривые 2, 5). Длительное выдерживание «свеже-

выколотых» образцов на воздухе при комнатной температуре или кратковременное во влажной атмосфере, шлифовка на воде также приводят к возникновению 192—196 нм-центров (кривая 4). Таким образом, образование центров, ответственных за поглощение при 192—196 нм, является результатом взаимодействия с окружающей атмосферой как в процессе выращивания кристаллов, так и их хранения на воздухе.

Согласно данным ранних работ [9, 10], ионы OH^- ответственны за поглощение при 185—190 нм, а ионы H^- (U -центры) — за поглощение при 196 нм в спектре поглощения кристаллов NaCl . Однако, нам представляется, что наблюдаемая нами полоса с максимумом при 192—196 нм обусловлена ионами OH^- . Об этом свидетельствует и характерное для ионов OH^- поглощение в инфракрасной области при 2.9 мкм.

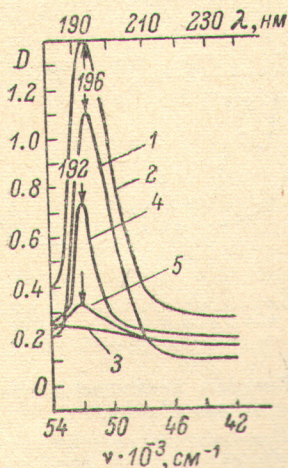


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов.

1, 3 — «свежевыколотых» кристаллов NaCl-I и NaCl-II ; 2, 5 — тех же образцов после высокотемпературной закалки — 650°C , 1 час; 4 — после выдерживания кристалла NaCl-II во влажной атмосфере.

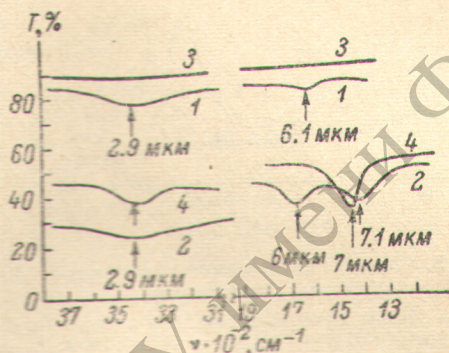


Рис. 2. Спектры инфракрасного пропускания кристаллов.

1, 2 — NaCl-I ; 3, 4 — NaCl-II ; 1, 3 — «свежевыколотых» образцы; 2, 4 — после аддитивного окрашивания.

Присутствие ионов OH^- в кристаллах оказывает существенное влияние на аддитивное окрашивание. Окрашивание производилось следующим образом: бомба из нержавеющей стали с кристаллами и кусочками металлического натрия выдерживалась при температуре 650°C в течение двух часов, а затем быстро охлаждалась под проточной водой. В результате такой обработки кристаллы NaCl-I приобретали синюю окраску, характерную для коллоидных частиц натрия, а кристаллы NaCl-II — желтую, характерную для F -центров. Соответственно в спектре поглощения кристаллов NaCl-I наблюдались коллоидные полосы с максимумами при 570 и 740 нм, а для кристаллов NaCl-II — F (465 нм)-полоса (рис. 3, кривая 1, 3). Итак, образование коллоидных частиц натрия при аддитивном окрашивании наблюдается только в гидроксилсодержащих кристаллах. Кроме того, окрашивание привело к сильному росту интенсивности и возникновению OH^- -полосы в спектре поглощения кристаллов NaCl-I и NaCl-II соответственно. В случае кристаллов NaCl-I наблюдалось также появление полос с максимумами при 230 и 290 нм (рис. 3, кривая 1). Согласно [11], полоса при 225 нм обусловлена диполями иона кислорода O^- — катионная вакансия. Образование гидроксильных и кислородных центров легко понять, учитывая, что аддитивное окрашивание производилось не в инертной атмосфере и, кроме того, после высокотемпературной обработки бомба с образцами быстро охлаждалась под водой.

На рис. 2 (кривые 2, 4) представлены спектры инфракрасного пропускания аддитивно окрашенных кристаллов NaCl-I и NaCl-II соответственно. Видно, что внедрение в кристалл NaCl-II ионов OH^- приводит к появлению в спектре как полосы при 194 нм, так и полосы при 2.9 мкм. Кроме того, для кристаллов NaCl-I наблюдаются полосы при 6 и 7.1 мкм, а для кристаллов NaCl-II — полоса при 7 мкм. Согласно [8], поглощение при ~ 7 мкм ($1450\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$) является характерным для ионов CO_3^{2-} . Поскольку после окрашивания поверхности образцов не подвергались шлифовке, фон, обусловленный рассеянием света, велик.

Низкотемпературный отжиг ($200\text{--}400^\circ \text{C}$; 1 час.) аддитивно окрашенных кристаллов NaCl приводит к дальнейшему росту концентрации OH^- ионов, а высокотемпературный (650°C ; 1 час.) — к сильному уменьшению (рис. 3, кривые 2—4). Таким образом, часть гидроксила, внедрив-

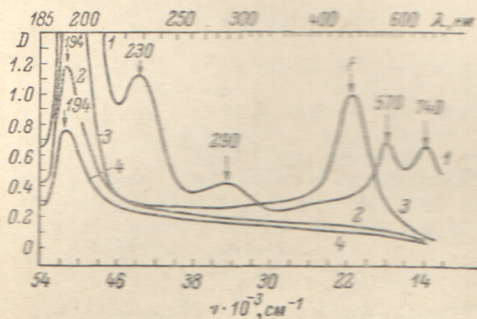


Рис. 3. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов.

1, 2 — NaCl-I; 3, 4 — NaCl-II; 2, 4 — после высокотемпературной закалки — 650°C , 1 час.

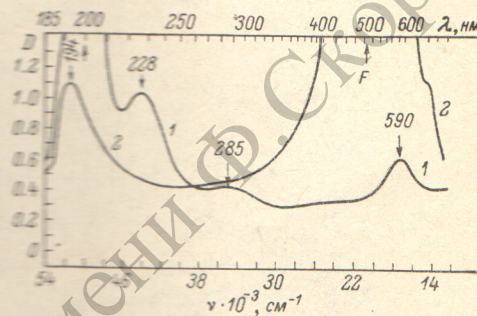


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов NaCl-I.

1 — после аддитивного окрашивания; 2 — после облучения γ -лучами дозой 10^8 Р .

шегося в решетку в процессе аддитивного окрашивания, разрушается при последующей высокотемпературной обработке, в то время как аналогичная обработка «свежевыколотых» образцов приводит к внедрению ионов OH^- (рис. 1). Можно сделать вывод о том, что гидроксил, внедренный в решетку при выращивании и в процессе аддитивного окрашивания, обладает различной термической и, как будет показано ниже, радиационной стабильностью. Возможно, это обусловлено различным окружением ионов OH^- в решетке.

Облучение аддитивно окрашенных кристаллов NaCl γ -лучами (источник Co^{60}) дозами от 10 до 10^8 Р вызывает разрушение OH^- -ионов. Интенсивность OH^- -полосы значительно уменьшается, примерно до значения, соответствующего для «свежевыколотых» образцов. При больших дозах α -излучения (10^8 Р) одновременно с разрушением OH^- -ионов разрушаются и центры, ответственные за поглощение при 228 и 285 нм (рис. 4, кривые 1, 2). Итак, гидроксил, внедренный в кристалл при аддитивном окрашивании, радиационно неустойчив даже по отношению к малым дозам γ -излучения.

Облучение же γ -лучами дозами $10^5\text{--}10^7 \text{ Р}$ «свежевыколотых» образцов NaCl-I не приводит к разрушению OH^- -ионов. Большие дозы γ -излучения ($5 \cdot 10^7\text{--}10^8 \text{ Р}$) приводят к частичному разрушению OH^- -центров, при этом изменение оптической плотности в максимуме OH^- -полосы для разных образцов не превышает 0.2. Последующее длительное освещение кристалла белым светом вызывает уменьшение интенсивности F- и восстановление OH^- -полосы. Итак, «врожденный» гидроксил радиационно более устойчив.

Сравнение степени радиационной генерации центров окраски показывает, что в гидроксилсодержащих кристаллах F-центров генерируется меньше, чем в «чистых» кристаллах. Так, при дозе γ -облучения 10 Р в кристаллах NaCl-I генерируется в два с лишним раза меньше F-центров, чем

в кристаллах NaCl-II. Таким образом, присутствие в кристаллах OH⁻-ионов подавляет радиационную генерацию *F*-центров. Это легко понять, учитывая радиационную стабильность ионов гидроксила, размещенных в анионной подрешетке.

Фотопревращения радиационных центров окраски в кристаллах NaCl-I и NaCl-II протекают совершенно различно. Так, в кристаллах NaCl-I, облученных γ -лучами, под действием лазерного излучения ($\lambda = 441$ нм) из области *F*-полосы наблюдается интенсивная реакция превращения $F \rightarrow F_n$ -центров, вплоть до коллоидных частиц щелочного металла. Благодаря этой реакции в кристаллах NaCl-I удается записывать неразрушающиеся голограммы [12, 13]. Лазерное же освещение кристаллов NaCl-II, в которых при той же дозе γ -излучения образуется больше *F*-центров, вызывает лишь разрушение *F*- и *M*-центров.

Таким образом, наличие в решетке ионов гидроксила оказывает существенное влияние на процессы образования и превращения собственных и примесных центров окраски. Эти эффекты необходимо учитывать при практическом использовании кристаллов в лазерной технике и в системах оптической обработки информации.

Литература

- [1] L. F. Mollenauer, D. H. Olson. Appl. Phys. Lett., 24, 386, 1974.
- [2] P. D. Townsend. Nature, 258, 293, 1975.
- [3] А. Я. Гойхман, Ю. М. Попов. ФТТ, 10, 3148, 1968.
- [4] B. Hartwing. Opt. Acta, 21, 357, 1974.
- [5] C. K. Jonson. J. Phys. Chem., 39, 791, 1935.
- [6] Б. П. Александров, Г. А. Андреев. ФТТ, 3, 2445, 1961.
- [7] P. Görlich, H. Karras, G. Kötz. Phys. Stat. Sol., 3, 1629, 1963.
- [8] Ю. Р. Закис. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, 1, 19, 1965.
- [9] J. Rolfe. Phys. Rev. Lett., 1, 56, 1958.
- [10] H. W. Etzel, D. A. Patterson. Phys. Rev., 112, 1412, 1958.
- [11] В. В. Голубцов, А. Б. Гольденберг. Опт. и спектр., 42, 117, 1977.
- [12] Л. Ф. Ворожейкина, В. В. Мумладзе, Т. Г. Хулордава, И. Д. Шаталин. Сообщения АН ГССР, 85, 65, 1977.
- [13] Л. Ф. Ворожейкина, В. В. Мумладзе, Т. Г. Хулордава, И. Д. Шаталин. ФТТ, 19, 863, 1977.

Поступило в Редакцию 10 августа 1977 г.