

Ш. ВАХИДОВ, М. А. ВАХИДОВА, А. Н. ЛОБАЧЕВ,  
О. К. МЕЛЬНИКОВ, Н. С. ТРИОДИНА

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ФОТОХРОМНОГО СОДАЛИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 X 1973)

В природе довольно часто встречается фотохромная разновидность содалита — гакманит ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{24}](\text{Cl}_2, \text{S})_2$ ), имеющая ярко-малиновую окраску, которая быстро выцветает при дневном свете. За последнее десятилетие интерес к этой разновидности содалита резко возрос среди физиков, занимающихся изучением центров окраски в кристаллах, но отсутствие в природе и трудность получения монокристаллов (именно монокристаллов) фотохромного содалита сдерживает развитие этих исследований.

Поликристаллический фото- и катодохромный содалит сравнительно легко можно получить путем высокотемпературного спекания исходных компонентов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) или методом гидротермального синтеза с последующей активацией свойств с помощью высоких температур ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) (<sup>3</sup>). Крупные монокристаллы содалита были получены в гидротермальных условиях (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>), однако активировать фотохромные свойства в этих кристаллах путем воздействия высоких температур не удалось, так как при температуре около  $600^\circ\text{C}$  содалит становится непрозрачным из-за потери воды, всегда содержащейся в выращенных гидротермальным методом кристаллах содалита. В работе (<sup>6</sup>) показана возможность активации фотохромных свойств содалита с помощью электронов, однако такие свойства кристалл приобретает только в тонком поверхностном слое.

Для исследования возможности активации фотохромных центров в кристаллах содалита нами выращены крупные (до нескольких сантиметров) монокристаллы гидросодалита ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Выращивание проводили в гидротермальных условиях при температурах  $200\text{--}450^\circ$ , давлениях до  $1000$  атм и температурных перепадах  $10\text{--}50^\circ$  в сильно концентрированных растворах  $\text{NaOH}$ . Для защиты гидротермальных реакторов от коррозии раствором щелочи были использованы серебряные, а в некоторых опытах тефлоновые вкладыши. В качестве шихты применяли смесь  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или различные алюмосиликаты натрия. Для получения кристаллов гидросодалита с примесями в раствор вводили ионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и т. д.

Выращенные монокристаллы гидросодалита помещали в поле жесткого электромагнитного излучения или быстрых ядерных частиц, где происходила активация фотохромных центров. При таком облучении в кристаллах гидросодалита наводится полоса поглощения в области  $530$  нм (рис. 1) и кристаллы приобретают малиново-красную окраску.

Из всех исследованных нами разновидностей понизирующего излучения для крупных кристаллов самыми эффективными являются  $\gamma$ -лучи  $^{60}\text{Co}$ , имеющие большую проникающую способность. В зависимости от дозы облучения оптические и э.п.р. спектры существенно различаются. После облучения до дозы  $10^7$  р монокристаллы гидросодалита приобретают синюю окраску (рис. 1), а спектры э.п.р. содержат единственный моносигнал с  $g$ -фактором, равным  $2,011$ . Этот моносигнал устойчив при комнатной температуре, изотропел, подсветка дневным светом не изменяет синей окраски.

С ростом дозы облучения интенсивность моно сигнала увеличивается и вместе с этим наблюдается постепенное нарастание оптического поглощения в области 530 нм. При дозе  $5 \cdot 10^8$  р обнаруживается образование нового спектра э.п.р., состоящего из 13 линий. Этот сигнал по всем характеристикам совпадает с ранее обнаруженным (7). Авторы работы (7) связывают это с парамагнитным центром, представляющим собой электрон, захваченный вакансией хлора, и структура обусловлена сверхтонким взаимодействием с четырьмя ближайшими эквивалентными ионами  $^{23}\text{Na}$ . Хотя условия

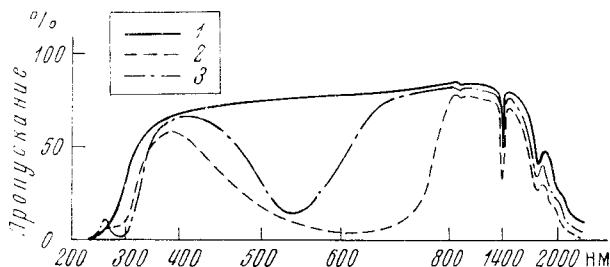


Рис. 1. Спектры пропускания монокристаллов гидросодалита: 1 — неактивированного; 2, 3 — облученного  $\gamma$ -лучами до дозы  $10^7$  р (2) и  $5 \cdot 10^8$  р (3)

получения этих центров в работе (7) и в нашем случае отличаются, однако, по-видимому, природа центров в обоих случаях одинакова.

Появление малиново-красной окраски (полоса поглощения 530 нм) сопровождается разрушением синей окраски. Эта наведенная полоса поглощения может быть стерта светом и восстановлена УФ излучением длиной волны  $< 350$  нм. Процесс стирания и записи может быть повторен многократно. Обесцвеченные видимым светом кристаллы содалита имеют слабую остаточную окраску желтоватого цвета. Спектр э.п.р. из 13 линий и малиново-красная окраска снимаются термическим отжигом до  $140^\circ\text{C}$ . Время наведения полосы поглощения и ее стирания (порядка нескольких секунд), а также плотность наводимой окраски зависят от длины волны и интенсивности возбуждающего света и от содержания примесей.

Для определения содержания примесей, влияющих на скорость наведения окраски и интенсивность полосы поглощения 530 нм, проведено исследование распределения примесей в кристаллах гидросодалита методами автордиографии и активационного анализа. Активационный анализ показал, что самая глубокая окраска обусловлена повышенным содержанием S, Sr, Ag.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
10 IX 1973

Институт ядерной физики  
Академии наук УзССР  
пос. Улугбек Ташкентской обл.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. B. Medved, Am. Mineral., v. 37, № 7/8 (1954). <sup>2</sup> C. Z. van Doorn, D. J. Schipper, P. T. Bolwijn, J. Electrochem. Soc., v. 119, № 1, 85 (1972). <sup>3</sup> W. Phillips, J. Electrochem. Soc., v. 117, № 12, 1557 (1970). <sup>4</sup> О. К. Мельников, Б. Н. Лурин, Кристаллография, т. 10, 266 (1965). <sup>5</sup> K. L. Bye, E. A. D. White, J. Crystal Growth, v. 6, 355 (1970). <sup>6</sup> D. W. G. Ballentyne, K. L. Bye, J. Phys. D, Appl. Phys., v. 3, 1438 (1970). <sup>7</sup> У. Ходжонс, Д. Ж. Бринер, Е. Уильямс, Сборн. Физика минералов, М., 1971, стр. 33.