

ТЕРМИЧЕСКАЯ КОАГУЛЯЦИЯ *F*-ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ KCl С ПРИМЕСЬЮ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. В. Голубцов и А. Б. Гольденберг

Экспериментально изучено влияние примеси некоторых щелочных металлов на образование центров коллоидного типа в аддитивно окрашенных кристаллах KCl при их термической обработке. Показано, что в кристаллах с примесью натрия образуются квазиметаллические центры (КМЦ), вероятно, сплавного характера, которые при малых концентрациях примеси растут за счет ионов калия, достаясь в отдельных случаях до коллоидов калия. При больших концентрациях примеси натрия КМЦ растут за счет ионов натрия и, если влияние состава оказывается преобладающим, полосы поглощения с ростом температуры смещаются в сторону коротких длин волн вплоть до 560 нм. Измерения поглощения, проведенные при температуре жидкого азота, дают основание считать, что эта полоса при 560 нм связана с примесным натрием, возможно, с мельчайшими коллоидными центрами натрия. Полосы поглощения КМЦ сложные; в каждом отдельном случае из общего поглощения можно выделить по крайней мере две полосы: коротковолновую (максимум около 420—480 нм), которая может быть отнесена к фотоэлектрически активному поглощению, и длинноволновую (максимум в области 620—720 нм), связанную с внутрицентровым поглощением. Обсуждается также роль примеси лития, рубидия и цезия в образовании КМЦ.

Введение

Исследование термической коагуляции *F*-центров в аддитивно окрашенных кристаллах KCl, показало определяющую роль в этом процессе примесей [1, 2]. Было установлено, что даже в некоторых кристаллах, выращенных из «особо чистого» сырья, имеется примесь кальция и гидроксильных ионов, о чем свидетельствовало появление в спектрах поглощения полосы при 214 нм, соответствующей *U*-центрам [3]. В таких кристаллах при термическом разрушении *F*-центров возникали центры, полосы поглощения которых располагались в области 680—740 нм. В кристаллах, выращенных из «химически чистого» сырья, в аналогичных условиях, помимо *U*-центров наблюдались сравнительно более коротковолновые полосы при 620—700 нм. Центры, ответственные за полосы 620—720 нм, в соответствии с модельными представлениями [4] относятся к квазиметаллическим центрам калия (КМЦ), образующимся флуктуационным путем. Опыты, проведенные на кристаллах с примесью серебра [5] и меди [6], дали возможность предположить, что определенную роль в образовании КМЦ играют примеси металлов. В связи с этим в настоящей работе проведено спектрографическое исследование влияния примесей некоторых щелочных металлов (Rb, Cs, Li, Na) на термическую коагуляцию *F*-центров в кристаллах KCl.

Кристаллы выращивались из «особо чистого» сырья по Киропулосу на воздухе. Примеси в виде хлористых соединений соответствующих металлов вводились в шихту. Полученные монокристаллы окрашивались в парах металлического калия в бомбе из нержавеющей стали и вместе с бомбой быстро охлаждались в воде. Температура и время окрашивания подбирались с таким расчетом, чтобы после окраски кристаллы содержали преимущественно *F*-центры ($C = 5 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (кривые 1

на всех рисунках). Окрашенные кристаллы раскалывались на тонкие пластинки, годные для спектрофотометрирования, которое осуществлялось на СФ-4. После промера спектра поглощения кристаллы помещались в печь, нагревались со скоростью 1.5 град./мин. до различных температур, быстро закалялись на воздухе и вновь промерялись.

Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 показаны результаты, полученные на кристалле KCl без примесей. Как видно из этого рисунка, температурная обработка приводит к постепенному уменьшению интенсивности F -полосы (кривая 1) и образованию полосы, максимум которой при 200° С лежит около 700 нм (кривая 2), а по мере увеличения температуры смещается до 720 нм (кривая 3), 770 нм (кривая 4). После отжига 345° С спектр вновь напоминает исходный, т. е. характеризуется полосой при 560 нм (кривая 5).

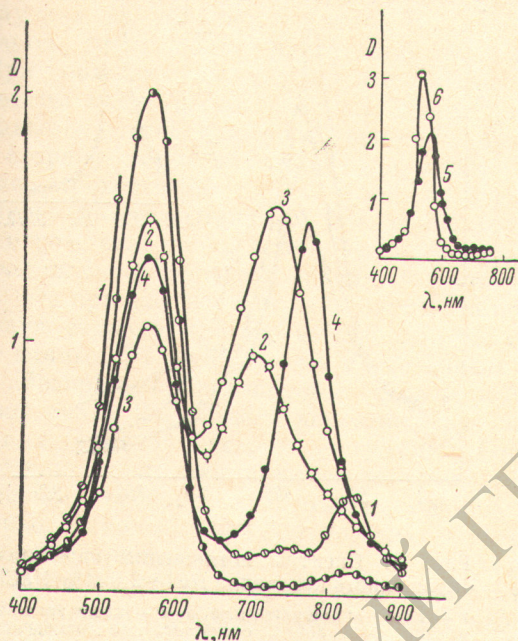


Рис. 1. Спектры поглощения аддитивно окрашенного кристалла KCl.

1 — после окрашивания; 2, 3, 4, 5 — после закалки от 200, 245, 295, 345° С соответственно (измерения при комнатной температуре), 6 — то же, что 5, но измерения проведены при температуре жидкого азота.

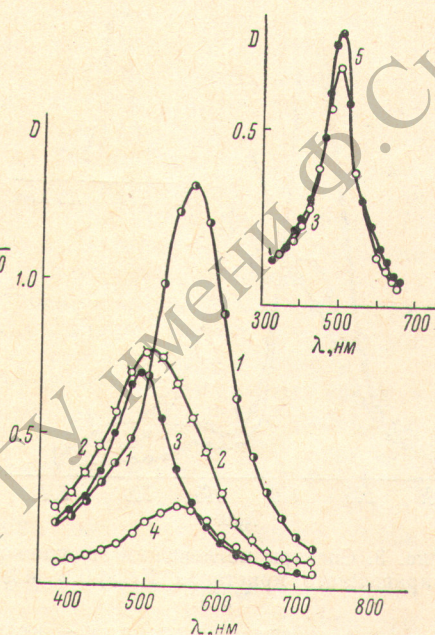


Рис. 2. Спектры поглощения аддитивно окрашенного кристалла KCl+2.0M% LiCl.

1 — после окрашивания; 2, 3, 4 — после закалки от 180, 270, 320° С соответственно (измерения при комнатной температуре), 5 — то же, что 3, но измерена при температуре жидкого азота.

Аналогичная картина наблюдается и в кристаллах с примесью CsCl и RbCl (0.1—2 M%).

Примесь LiCl оказывает своеобразное влияние. При малых ее количествах (0.2 M%), как и в случае беспримесных кристаллов, образуются полосы, которые смещаются в сторону длинных волн с ростом температуры, однако интенсивность этих полос значительно меньше. При содержании LiCl 2 M% F -полоса почти полностью исчезает и наблюдается лишь полоса при 490—500 нм (рис. 2, кривые 2, 3), связанная, по-видимому, с центрами лития. Разрушение этой полосы приводит к частичному восстановлению F -полосы (рис. 2, кривая 4).

Характер спектра поглощения меняется в кристаллах с примесью NaCl (рис. 3, 4). В кристаллах с 0.2 M% NaCl при отжиге появляется полоса при 640 нм (рис. 3, кривая 2), которая с ростом температуры смещается в сторону длинных волн лишь на 20 нм (кривая 3) и при закалке от 340° С в спектре вновь наблюдается полоса при 560 нм (кривая 4).

Увеличение содержания примеси NaCl до 2 М% приводит при 300° С к образованию полосы с максимумом около 610 нм (рис. 4, кривая 2). Эта полоса в аналогичных условиях обработки смещается в сторону коротких длин волн (кривая 3) вплоть до 560 нм (кривая 4).

Таким образом, в кристаллах без специально введенной примеси и в кристаллах с примесью NaCl при отжиге выше 300° С возникают центры, максимум полосы поглощения которых совпадает с максимумом *F*-центров. Для того чтобы уточнить природу центров, ответственных за эту полосу в различных кристаллах, были проведены измерения поглощения при температуре жидкого азота. Эти измерения показали, что у «особо чистых» кристаллов (рис. 1, кривая 6) и у кристаллов с примесью 0.2 М% NaCl

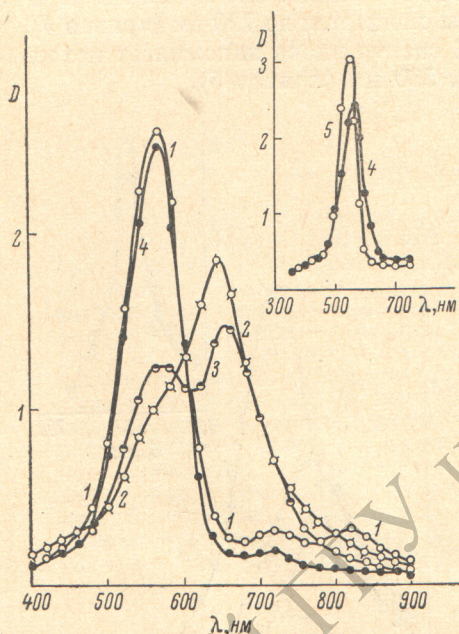


Рис. 3. Спектры поглощения аддитивно окрашенного кристалла KCl+0.2 М% NaCl.

1 — после окрашивания, 2, 3, 4 — после закалки от 260, 310, 340° С соответственно (измерения при комнатной температуре), 5 — то же, что 4, но измерения произведены при температуре жидкого азота.

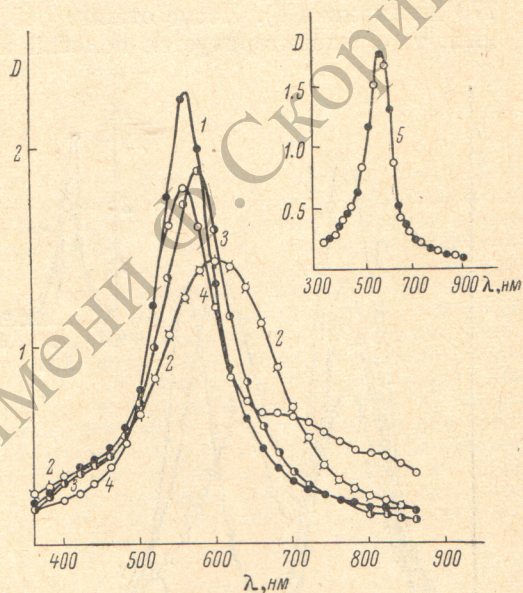


Рис. 4. Спектры поглощения аддитивно окрашенного кристалла KCl+2.0 М% NaCl.

1 — после окрашивания, 2, 3, 4 — после закалки от 300, 335, 350° С соответственно (измерения при комнатной температуре), 5 — то же, что 4, но измерения проведены при температуре жидкого азота.

(рис. 3, кривая 5) полоса около 560 нм при температуре жидкого азота сужается, а ее максимум смещается в сторону коротких длин волн. Что же касается аналогичной по спектральному положению полосы у кристаллов с примесью 2.0 М% NaCl, то она остается без изменений (рис. 4, кривая 5). Практически без изменений остаются и полосы 490—500 нм в кристаллах с примесью 2.0 М% лития (рис. 2, кривая 5). Проведенные сравнительные измерения поглощения при комнатной и азотной температурах дают основание считать, что полоса при 560 нм, образованная в результате термической обработки, в различных кристаллах имеет различную природу. В чистых кристаллах и в кристаллах с малой концентрацией примеси NaCl она обусловлена *F*-центрами и в таких кристаллах наблюдается гетерогенное равновесие между *F*-центрами и продуктами их коагуляции.

В кристаллах с большим содержанием примеси NaCl полоса при 560 нм относится к центрам другой природы.

В работе [7] показано, что даже малые концентрации примеси натрия в кристаллах KCl влияют на характер термической коагуляции *F*-центров. Максимумы полос, которые образуются в таких кристаллах, значительно смещены в сторону коротких длин волн по сравнению с беспримесными кристаллами KCl. При этом отмечается большое сходство с коагуляцией

F-центров в «чистом» NaCl, а именно, с увеличением температуры отжига максимум полос смещается в сторону длинных волн от 560 до 600 нм. Накашима [8] в смешанных KCl-NaCl кристаллах указывает на смещение полосы, образующейся при коагуляции *F*-центров, от 585 до 740 нм. Наблюдаемые полосы авторы [7, 8] относят к сплавным K-Na коллоидам, оптические константы которых зависят от соотношения в них калия и натрия.

Полученные в настоящей работе результаты дают возможность высказать некоторые соображения о механизме образования центров коллоидного типа в примесных кристаллах. Поскольку спектральное положение полосы поглощения определяется и размерами частиц, и составом, то в их эволюции в определенных условиях может преобладать один из этих факторов.

В кристаллах KCl с примесью натрия образуются квазиметаллические центры, вероятно, сплавного характера, которые при малых концентрациях примеси растут за счет ионов калия, дорастая в отдельных случаях до коллоидов калия. В таких кристаллах при отжиге наблюдается сдвиг полос поглощения в длинноволновую область спектра. При больших концентрациях примеси натрия квазиметаллические центры могут расти за счет ионов натрия и, если влияние состава оказывается преобладающим, полосы поглощения при отжиге смещаются в сторону коротких длин волн вплоть до 560 нм. Измерения поглощения, проведенные при азотной температуре, показывают, что в этом случае полоса при 560 нм относится к продуктам коагуляции *F*-центров, связанным с примесным натрием и, возможно, с мельчайшими коллоидными центрами натрия. В пользу такого предположения говорит то, что при дальнейшем нагревании эта полоса не смещается в длинноволновую сторону, что соответствовало бы укрупнению частиц, а в отличие от данных [7] разрушается с частичным восстановлением *F*-полосы.

Возвращаясь к ранее полученным результатам на «химически чистых» кристаллах [2], можно дополнительно предположить, что образование в них (при термической коагуляции *F*-центров) более коротковолновых полос по сравнению с «особо чистыми» кристаллами в определенной мере связано с особой ролью примеси натрия, содержащейся в используемом сырье. Некоторое количество примеси натрия может находиться и в «особо чистых» кристаллах.

Согласно [9, 10], в спектрах оптического поглощения кристаллов с квазиметаллическими центрами должны наблюдаться по крайней мере две полосы — длинноволновая, обусловленная переходом в самом центре, и коротковолновая, связанная с ионизацией КМЦ и уходом электрона в зону проводимости кристалла. Из приведенных рис. 1, 3, 4 видно, что наблюдаемые в опыте полосы действительно сложные. Воспользовавшись методикой, предложенной в [2], можно для всех рассмотренных кристаллов выделить отдельные полосы в «чистом» виде. При этом, помимо длинноволновой полосы, со стороны коротких длин волн (420—480 нм) выделяется мало интенсивная полоса, которая с ростом температуры отжига смещается в сторону длинных волн, согласованно изменяясь по интенсивности с длинноволновой полосой. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных, проведенное в работе [10], говорит о том, что коротковолновые полосы могут быть отнесены к фотоэлектрически активному поглощению малыми КМЦ, а длинноволновые — к внутрицентровому поглощению. Это обстоятельство служит подтверждением выдвинутого выше предположения о природе центров, ответственных за полосы, наблюдаемые в эксперименте.

Что же касается кристаллов с примесью лития, то малые его количества, аналогично примеси серебра [5] или меди [6], препятствуют коагуляции *F*-центров. Поэтому в таких кристаллах, хотя и наблюдаются длинноволновые полосы, однако интенсивность их значительно меньше, чем в беспримесных кристаллах. Увеличение содержания этой примеси приводит к появлению полосы, связанной главным образом с центрами лития [11].

Не обнаружено влияния примеси Rb и Cs на изучаемые процессы. По-видимому, несмотря на возможность флуктуационного образования сплавного КМЦ и в этом случае, диффузия атомов рубидия и цезия в решетке KCl затруднена.

Таким образом, примеси оказывают весьма сложное влияние на процессы центрообразования в кристаллах KCl.

Авторы благодарят А. Е. Глаубермана за постоянный интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

Литература

- [1] S. C. Jain, G. D. Soosa. Phys. Rev., 171, 1083, 1968.
- [2] А. Е. Глауберман, В. В. Голубцов, А. Б. Гольденберг, В. Ф. Катриди. ФТТ, 12, 3066, 1970.
- [3] F. Frölich, O. Odametz. Phys. stat. Solidi, 40, 409, 1970.
- [4] А. Е. Глауберман, Н. А. Цаль. ФТТ, 10, 935, 1968.
- [5] А. Е. Глауберман, Лай Ким Тьен. А. Б. Гольденберг, С. И. Голуб. ФТТ, 10, 2816, 1968.
- [6] А. Б. Гольденберг, Лай Ким Тьен. Опт. и спектр., 29, 342, 1970.
- [7] V. V. Udod, J. Radchenko. Phys. stat. Solidi (a), 43, K207, 1971.
- [8] S. Nakashima. J. Phys. Soc. Japan, 17, 8, 1962.
- [9] Б. М. Адамян, А. Е. Глауберман, Б. М. Хлопков. ФТТ, 13, 6, 1971.
- [10] В. В. Голубцов, Б. Н. Хлопков. ФТТ, 14, 1, 1972.
- [11] S. Nakashima. J. Phys. Soc. Japan, 16, 2586, 1961.

Поступило в Редакцию 9 декабря 1971 г.