

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА  
АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ NaCl,  
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ

А. Б. Гольденберг, В. В. Голубцов и С. Б. Лукашук

Показано, что в аддитивно окрашенных кристаллах NaCl, легированных кислородосодержащими примесями, можно наблюдать полосы поглощения при 215 и 265 нм, обусловленные комплексами из диполей ( $O^{2-}$ —анионная вакансия). При температурной обработке эти комплексы распадаются с образованием мономеров с полосой поглощения около 228 нм и концентрацией порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Эти дипольные центры фотохимически активны и при действии УФ света разрушаются с образованием квазиметаллических и коллоидных центров натрия. Показана возможность записи оптической информации на кристаллах с дипольными центрами. Определена пороговая светочувствительность кристаллов и коэффициент контрастности.

В работе [1] было показано, что в аддитивно окрашенных кристаллах NaCl с кислородосодержащими примесями после температурной обработки в УФ области спектра можно наблюдать три полосы поглощения при 228, 265, 290 нм, названные нами соответственно полосами I, II, III. При понижении температуры кристалла до температуры кипения жидкого азота полосы I и II смещаются в сторону коротких длин волн на 5—7 нм и сужаются. Отжиг кристаллов в интервале температур 150—300° С приводит к постепенному смещению максимумов этих полос в сторону длинных волн, при температуре 250—270° С положение их стабилизируется и дальнейшее повышение температуры приводит только к изменению интенсивности полос. Было также показано, что полосы I и II обладают различной устойчивостью к действию света и температуры. Это обстоятельство дало возможность выработать условия термооптической обработки, при которой в кристаллах можно наблюдать только полосу I и слабые следы других полос, либо полосу II и следы полосы I. Что же касается полосы III, то было установлено, что она появляется после высокотемпературного отжига в кристаллах с большой концентрацией центров I.

Измерения диэлектрических потерь, проведенные на кристаллах с преимущественной полосой I, показали наличие релаксационного максимума с характерным смещением его в сторону больших температур при увеличении частоты. На этом основании было выдвинуто предположение, что центры I обусловлены диполями ( $O^{2-}$ —анионная вакансия). Для подтверждения этого мы на одном и том же кристалле с полосой I провели ряд измерений поглощения и диэлектрических потерь, изменяя постепенно концентрацию центров I. Эти опыты показали, что уменьшение концентрации центров I сопровождается уменьшением интенсивности  $tg \delta_{max}$ , а зависимость интенсивности  $tg \delta_{max}$  от оптической плотности в максимуме полосы I носит линейный характер [2], и, следовательно, поглощение в полосе I и диэлектрические потери связаны с диполями ( $O^{2-}$ —анионная вакансия). Энергия активации вращения диполей, рассчитанная нами из смещения температурного максимума  $tg \delta$  при изменении частоты, оказалась равной 0.6 эВ, что соответствует энергии перемещения анионной вакансии [3].



В предлагаемой работе продолжались исследования свойств центров, обусловленных кислородосодержащей примесью. Использовались кристаллы NaCl, номинально чистые и легированные различными количествами примесей NaOH или NaNO<sub>3</sub>.

Методика аддитивного окрашивания кристаллов, измерения оптического поглощения и диэлектрических потерь описаны в [1, 2].

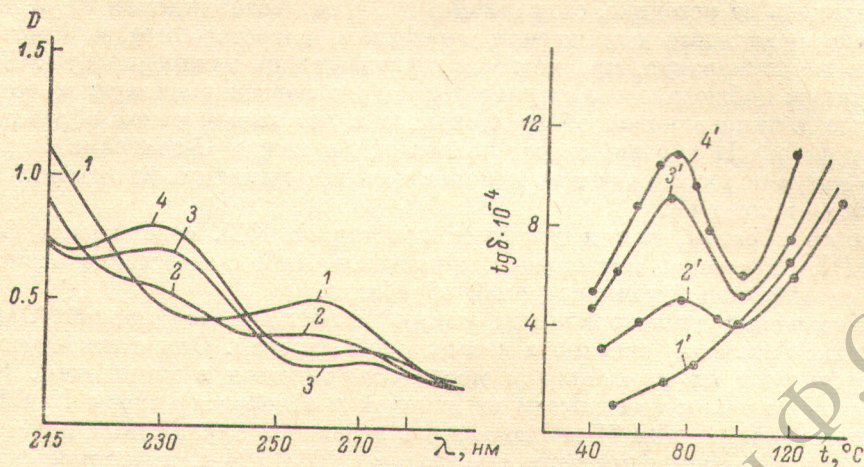


Рис. 1. Спектры поглощения (1—4) и температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  при частоте 1000 Гц (1'—4') аддитивно окрашенного кристалла NaCl+0.2 мол.% NaNO<sub>3</sub>.

1, 1' — после аддитивного окрашивания; 2, 2', 3, 3' и 4, 4' — после отжига от 200, 250 и 300° С соответственно.

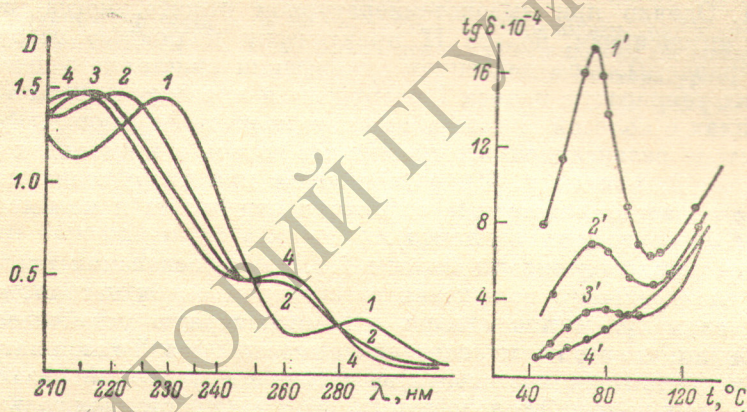


Рис. 2. Спектры поглощения (1—4) и температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  при частоте 1000 Гц (1'—4') аддитивно окрашенного кристалла NaCl+0.25 мол.% NaOH.

1, 1' — после закалки от 500° С; 2, 2', 3, 3' и 4, 4' — после 1, 2 и 5 последовательно повторяющихся измерений диэлектрических потерь соответственно.

Измерения диэлектрических потерь и сопоставление их с оптическим поглощением дали возможность установить, что после аддитивного окрашивания центры, ответственные за полосу I, в поглощении кристалла отсутствуют (рис. 1, кривые 1, 1'). Отжиг кристаллов от температур 150—300° С приводит к постепенному возникновению и росту полосы I и соответственно  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  (рис. 1, кривые 2, 2'—4, 4'). Оказалось, что после измерения потерь максимум полосы поглощения I смещается в сторону коротких длин волн по сравнению с его положением до измерения диэлектрических потерь. Это обстоятельство особенно четко проявляется, если на одном и том же кристалле с полосой I многократно измерять потери и после каждого измерения записывать поглощение. На рис. 2 по-



казаны полученные в таком опыте результаты. Из рисунка видно, что по мере увеличения количества повторяющихся измерений потеря, исходная полоса I преобразуется в более коротковолновую полосу, а величина  $\text{tg } \delta$  уменьшается. Было выдвинуто предположение, что такое постепенное смещение полосы I в коротковолновую сторону связано с режимом охлаждения кристалла при измерениях диэлектрических потерь, которые проводились по методике, описанной в [4]. Для проверки этого изучалось влияние медленного охлаждения кристалла, нагретого предварительно до тех же температур, при которых производились измерения  $\text{tg } \delta$ . При этом также наблюдалось смещение полосы I в коротковолновую сторону. В более длинноволновой области спектра в результате такой обработки растет полоса II и разрушается полоса III, а между U-центрами ( $\lambda_{\text{max}} = 195 \text{ нм}$ ) и полосой I возникает новая полоса с максимумом около 242—245 нм — полоса IV.

Таким образом, как и в случае кристаллов KCl, содержащих  $\text{O}^{2-}$ -ионы [5], оптическое поглощение кристаллов NaCl существенно зависит от предварительной температурной обработки.

Уменьшение диэлектрических потерь и поглощения диполей ( $\text{O}^{2-}$ -анионная вакансия) связано с ассоциацией диполей. Они статистически диффундируют по кристаллу и могут объединяться в комплексы. По-видимому, к таким комплексам из диполей и относятся полосы II и IV. Действительно, полоса II наблюдается в аддитивно окрашенных кристаллах при выбранном нами режиме окраски ( $710^\circ \text{C}$ , 24 ч, медленное охлаждение вместе с печью) (рис. 1, кривая I), причем с увеличением концентрации примеси интенсивность ее возрастает. В отличие от полосы I полоса II не разрушается при облучении кристалла УФ светом [1, 2]. В температурном интервале  $250\text{--}400^\circ \text{C}$  можно наблюдать постепенное уменьшение интенсивности полосы I и одновременное усиление интенсивности полосы II. Однако при высокотемпературном отжиге, когда полоса I наиболее интенсивная, полоса II практически полностью разрушается (рис. 2, кривая I). При медленном охлаждении кристалла с центрами I от высоких температур полоса I разрушается и растут полосы II и IV. В кристаллах с полосой II дебаевские потери не наблюдаются.

Отсутствие релаксационного максимума потерь в кристаллах с полосой IV (рис. 2, кривые 4, 4'), ее появление при разрушении полосы I и III также дает определенные основания отнести ее к комплексам из диполей ( $\text{O}^{2-}$ -анионная вакансия).

Что же касается природы полосы III, то на основании сходства ее формы и спектрального положения со спектром окиси натрия, а также учитывая ее малую интенсивность и температурную устойчивость, мы предположили, что эта полоса связана с выпавшей фазой окиси натрия [2]. Однако полученные в настоящем исследовании данные показали, что, возможно, это и не так. Эта полоса наблюдается в кристаллах только после высокотемпературного отжига, когда наиболее интенсивна полоса I (рис. 2, кривая I). При медленном охлаждении кристалла от высоких температур одновременно с разрушением полосы I наблюдается и уменьшение интенсивности полосы III (рис. 2, кривые 2—4). В аддитивно окрашенных кристаллах полоса III не наблюдается (рис. 1, кривая I). Уменьшение интенсивности полосы I сопровождается уменьшением интенсивности полосы III, а зависимость интенсивности в максимуме полосы I от интенсивности в максимуме полосы III имеет линейный характер, что говорит о связи полос I и III. Характер этой связи нами устанавливается.

Таким образом, максимальная концентрация центров I достигается при возможно качественно выполненной закалке кристалла от высоких температур. Подсчет концентрации диполей, проведенный по формуле [5], показал, что в наших кристаллах она составляет  $1\text{--}3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

На основании полученных результатов было проведено исследование возможности применения аддитивно окрашенных кристаллов NaCl, сенсibilизированных кислородом, для фотографической записи с использованием явления образования в них центров окраски.



Как уже отмечалось [1, 2], фотохимически активным действием обладает свет из области полосы поглощения центров I. Под действием этого света при повышенной температуре полоса I разрушается и в кристалле образуются центры окраски — квазиметаллические и коллоидные частицы натрия, обладающие высокой стабильностью в широком температурном интервале и окрашивающие кристалл в синий цвет (рис. 3). Отсюда следует, что полоса поглощения центров I фактически является полосой, определяющей спектральную светочувствительность кристалла как фотоматериала. Ее максимум лежит около 228 нм (при комнатной температуре), полуширина составляет 0.35—0.40 эВ. Максимальная плотность окраски, которую можно получить, выше 3.

Для получения некоторых фотографических характеристик изучаемых кристаллов была проградуирована по энергиям лампа ДКСШ-500,

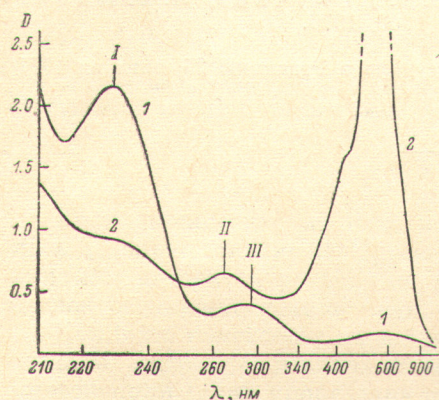


Рис. 3. Влияние УФ света на поглощение аддитивно окрашенного кристалла  $\text{NaCl} + 0.1 \text{ мол.}\% \text{ NaNO}_3$  с преимущественной полосой I.

1 — до действия света, 2 — после облучения неразложившимся светом лампы ДКСШ-500 в течение 10 мин при  $360^\circ \text{C}$ .

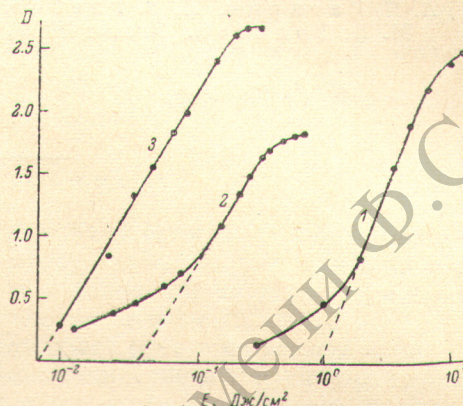


Рис. 4. Зависимость плотности окрашенных кристаллов от экспозиции, при разных температурах.

1 —  $120^\circ$ , 2 —  $200^\circ$ , 3 —  $280^\circ \text{C}$ .

которая обычно служила для образования центров окраски. Измерения плотности окраски производились на автоматической спектрофотометрической установке [6] и на сенситометрических приборах: микрофотометре МФ-4 и денситометре.

На рис. 4 представлено семейство характеристических кривых (зависимость плотности потемнения от экспозиции), полученных при  $120^\circ$ ,  $200^\circ$  и  $280^\circ \text{C}$ . Определенная из них пороговая светочувствительность находится в пределах  $7 \cdot 10^{-3} - 1.0 \text{ Дж/см}^2$ ; коэффициент контрастности соответственно 1.7—2.5.

Изображение, записанное на кристалле, сохраняется при комнатной и повышенной температуре неограниченное время. Стирание изображения осуществляется путем нагревания кристалла при  $500^\circ \text{C}$  в течение 10 мин, после чего возможна повторная запись.

Сравнение полученных результатов с некоторыми данными, приведенными в работе [7], в которой изучалась возможность записи изображения в далекой ультрафиолетовой области спектра на неактивированном силикатном стекле, показало, что по своим фотографическим характеристикам аддитивно окрашенные кристаллы  $\text{NaCl}$  близко подходят к неактивированному силикатному стеклу и могут быть использованы для регистрации изображения. Характерной особенностью предлагаемого фотохромного материала является светочувствительность в далекой УФ области спектра, возможность многократного использования, неограниченное время хранения изображения, отсутствие химической обработки. К недостаткам следует отнести наличие «вуали» (0.1—0.2 по плотности), связанной с образованием в кристалле в процессе аддитивного окрашивания рассеивающих



коллоидов натрия, а также достаточно высокая температура, при которой производится запись. Ведутся исследования, направленные на усовершенствование предлагаемой системы.

Авторы благодарят В. М. Белоуса за полезное обсуждение результатов.

#### Литература

- [1] В. В. Голубцов, А. Б. Гольденберг. *Опт. и спектр.*, 42, 117, 1977.
- [2] А. Б. Гольденберг, В. В. Голубцов, В. Г. Скогарев. *ФТТ*, 19, 1428, 1977.
- [3] В. Е. Мандель, А. В. Тюрин. *ФТТ*, 18, 1464, 1976.
- [4] Н. Г. Дьяченко, А. В. Тюрин, А. С. Шевелева. *Изв. вузов, физика*, 6, 101, 1973.
- [5] G. G ü n t h e r. *Z. Phys.*, 215, 256, 1968.
- [6] В. В. Голубцов, Г. Л. Могилевский. *Ж. прикл. спектр.*, 18, 946, 1973.
- [7] А. П. Гагарин, Л. Б. Глебов, В. Г. Докучаев, Л. Б. Попова, М. Н. Толстой. *Письма ЖТФ*, 2, 1000, 1976.

Поступило в Редакцию 25 октября 1977 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины