

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. И. СЛИЦЫН, Г. Н. ПИРОГОВА, А. И. РЯБОВ, В. Е. КРИЦКАЯ

КОРОТКОЖИВУЩИЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ПЛАВЛЕННОМ КВАРЦЕ

В предыдущем сообщении (¹) было показано, что в плавленном кварце сортов КВ, КИ, КУ при импульсном облучении электронами возникает короткоживущее оптическое поглощение. В данной работе проводилось сравнение оптического поглощения кристаллического и плавленного кварца, а также выяснялось влияние повышенных температур на поглощение и кинетику отжига.

Источником импульсного электронного излучения был линейный ускоритель У-12. Энергия электронов составляла ~ 5 Мэв, а длительность импульса $\sim 2,2$ мксек. Для регистрации короткоживущего оптического поглощения использовалась быстродействующая спектрофотометрическая установка с разрешающей способностью $1,8 \cdot 10^{-7}$ сек. и чувствительностью 0,5–1%. Для исследования были взяты кристаллический синтетический кварц, кристаллический природный кварц и плавленый кварц сортов КСГ-1, КСШ, КСП, КВ, КУ. Содержание некоторых примесей у исследованных образцов приведено в табл. 1. Количество натрия устанавливалось с помощью нейтроно-активационного анализа*. Количество ОН-групп определялось на спектрофотометре UR-20 путем измерения коэффициента поглощения при 3700 см^{-1} . Коэффициент экстинкции для ОН-групп в кварце был взят из работ (², ³).

Импульсное облучение электронами вызывает появление короткоживущего оптического поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра у всех исследованных видов кварца, исключая кристаллический синтетический кварц и плавленый кварц КСГ-1. Приведенные на рис. 1

Таблица 1

Содержание примесей в кварце

Сорт кварца	Натрий, %	ОН-группы, %
Кристаллический синтетический	$5,10 \cdot 10^{-6}$	—
Кристаллический природный	$6,06 \cdot 10^{-5}$	—
КСГ-1	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-1}$
КВ	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$
КСШ	$8,10 \cdot 10^{-5}$	—
КСП	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$

спектры показывают величину поглощения при каждой длине волны в конце действия импульса электронов. Спектры короткоживущего поглощения плавленого кварца КВ, КСП, КСШ имеют почти одинаковый вид. Более высокое поглощение при 300 нм связано с образованием так называемой В-полосы (⁴), которая появляется также у плавленого кварца при стационарном облучении. Ответственный за ее появление центр содержит

* Активационный анализ проводился М. П. Глазуновым.

алюминий и ион щелочного металла, природа этого центра окончательно не расшифрована. В отличие от всех сортов плавленного кварца, в спектре кристаллического природного кварца совершенно четко проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при 350 ± 5 нм. Следует отметить, что при облучении ни у одного сорта плавленного кварца не было обнаружено этой полосы. Ее появление связано с образованием примесных центров, характерных только для природного кварца. В видимой области характер поглощения у всех сортов кварца практически одинаков.

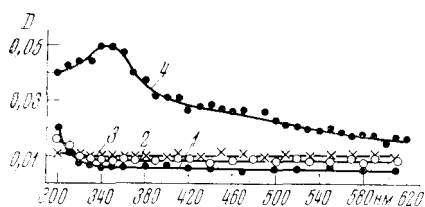


Рис. 1

Рис. 1. Короткоживущее оптическое поглощение кварца. 1 — кварц КВ, 2 — кварц КСШ, 3 — кварц КСП, 4 — кристаллический природный кварц. Толщина образцов 1, 2, 3 — 3,8 мм, 4 — 26,5 мм. Доза за импульс $4 \cdot 10^{17}$ эв/г

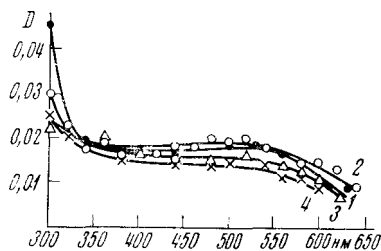


Рис. 2

Рис. 2. Спектры короткоживущего оптического поглощения кварца КУ при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 25, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400. Толщина образца 8 мм. Доза за импульс 10^{17} эв/г

Как известно (⁵), появление центров окраски под действием радиации у кварца связано с присутствием алюминия, который замещает кремний в решетке. Избыточный отрицательный заряд компенсируется ионами щелочных металлов или протонами. Облучение вызывает захват электрона ионом-компенсатором у Al-тетраэдра, в результате чего образуется дырочный центр окраски. Этот процесс приводит к окрашиванию кварца в том случае, если компенсаторами являются щелочные ионы, а не протоны. Короткоживущее оптическое поглощение, по всей вероятности, имеет ту же природу. Действительно, кварц КСГ-1 и синтетический кристаллический кварц, содержавшие наименьшее количество натрия (табл. 1) не имели короткоживущего оптического поглощения. Кристаллический природный кварц, содержащий $10^{-5}\%$ натрия, показывал заметное оптическое поглощение на образцах достаточной толщины (в наших опытах 26,5 мм). Кварц КСШ имел короткоживущее оптическое поглощение, соизмеримое с кварцем КВ, хотя содержание натрия у кварца КСШ меньше, чем у кварца КВ. Этот факт связан с тем, что кварц КСШ не имеет OH-групп (последние являются поставщиками протонов), а кварц КВ содержит их. Поэтому у кварца КВ роль компенсаторов могут выполнять не только ионы натрия, но и протоны. Энергия связи протонов с Al-тетраэдром гораздо больше, чем щелочных ионов (⁵), вследствие чего не происходит захвата электрона у Al-тетраэдра протоном и последующей диффузии компенсатора, т. е. центр окраски не образуется. Наибольшее оптическое поглощение у кварца КСП, который содержал наибольшее количество натрия и незначительное количество OH-групп. В отличие от непрерывного облучения, импульсное облучение не приводит к устойчивой окраске кварца, так как за время импульса ионы-компенсаторы с захваченными электронами не успевают удалиться на достаточно большое расстояние и образовать стабильный центр окраски.

Рассмотрение кинетики отжига короткоживущего поглощения показало, что гибель центров у всех видов кварца подчиняется закону первого порядка. Однако скорость отжига различна в разные промежутки време-

ни. Приведенные в табл. 2 константы скорости характеризуют процесс отжига в разные отрезки времени: k_1 — в начальный момент (до 20—30 мксек.), k_2 — в последующий промежуток времени, k_3 — в конце отжига. Как видно из данных табл. 2, у разных сортов кварца отжиг идет с разными скоростями, что косвенно свидетельствует о некотором различии в природе центров окраски. Общим для всех видов кварца является уменьшение скорости отжига со временем.

Таблица 2
Константы скорости гибели центров окраски в кварце (сек⁻¹)

Вид кварца	Интервал длин волн, нм	k_1	k_2	k_3
КВ	300—420	$1,5 \cdot 10^3$		
	420—630	$3,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^3$	
КСШ	300—400	$1,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$
	400—630	$4,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	
КСП	300—400	$1,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$
	400—630	$1,5 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^3$	
Кристаллич. природный	300—400	$1,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^3$
	400—580	$0,9 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$
	580—630	$1,1 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^3$	

Для выяснения влияния повышенных температур на кинетику гибели центров окраски проводилось исследование короткоживущего поглощения при нагревании. В этом случае образцы помещались в специально сконструированную печь, которая имела отверстия для прохождения света и пучка электронов. Хромель-алюмелевая термопара находилась непосредственно около образца вблизи места, где проходил свет и падали электроны. Температура фиксировалась непрерывно во время всех опытов. Колебания ее составляли $\pm 3^\circ \text{C}$. Опыты проводились при температурах 200, 250, 300, 350 и 400°C . На рис. 2 приведены спектры короткоживущего оптического поглощения кварца КУ, снятые при разных температурах. Оптическая плотность для каждой длины волны фиксировалась в конце импульса

Таблица 3
Константы скорости гибели центров окраски кварца КУ (сек⁻¹) при повышенных температурах ($^\circ \text{C}$)

Длины волн, нм	25°	200°	250°	300°	350°	400°	Энергия активации, эв
300—400	$\frac{6,3 \cdot 10^3}{2,9 \cdot 10^3}$	$\frac{1,2 \cdot 10^4}{4,1 \cdot 10^3}$	$\frac{1,3 \cdot 10^4}{4,5 \cdot 10^3}$	$\frac{1,4 \cdot 10^4}{5,5 \cdot 10^3}$	$\frac{1,8 \cdot 10^4}{6,2 \cdot 10^3}$	$\frac{2,3 \cdot 10^4}{6,2 \cdot 10^3}$	$\frac{0,09}{0,09}$
	$\frac{1,5 \cdot 10^4}{2,3 \cdot 10^3}$	$\frac{1,5 \cdot 10^4}{5,6 \cdot 10^3}$	$\frac{1,3 \cdot 10^4}{4,9 \cdot 10^3}$	$\frac{1,9 \cdot 10^4}{9,6 \cdot 10^3}$	$\frac{2,1 \cdot 10^4}{7,0 \cdot 10^4}$	$\frac{3,0 \cdot 10^4}{1,2 \cdot 10^4}$	$\frac{0,10}{0,09}$

Примечание. Числа над чертой — значения k_1 , под чертой — k_2 .

электронов. Видно, что нагревание образца до 200° повышает оптическую плотность. Дальнейшее нагревание кварца уменьшает поглощение как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях. Полученные результаты можно объяснить влиянием двух конкурирующих факторов. С одной стороны, повышение температуры увеличивает скорости реакций короткоживущих частиц. С другой стороны, нагревание ускоряет процесс отжига. При 200° , по всей вероятности, превалирует первый фактор, т. е. увеличивается выход короткоживущих частиц, отсюда рост оптической плотности по сравнению с комнатной температурой. Дальнейшее повышение темпера-

туры усиливает отжиг, вследствие чего уменьшается оптическая плотность (рис. 2, 3, 4).

Кинетика гибели центров окраски во всем исследованном диапазоне длин волн при всех температурах подчиняется закону первого порядка. Сравнение кинетических параметров опытов, проведенных при разных температурах, показывает, что с ростом последней увеличиваются константы скорости гибели центров (табл. 3). Энергии активации, вычисленные из приведенных данных, оказались очень малыми, всего $\sim 0,1$ эв.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова и др., ДАН, т. 211, 143 (1973). ² D. M. Dodd, D. B. Fraser, J. Appl. Phys., v. 37, № 10, 3911 (1966). ³ C. R. Elliott, G. R. Newns, Appl. Spectroscopy, v. 25, № 3, 378 (1971). ⁴ E. Lell, Phys. and Chem. Glass, v. 3, 84 (1962). ⁵ М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер и др., Кристаллография, т. 17, 184 (1972).