

где M — соответствующие атомные веса. Однако при этом величина $\Delta\nu/\nu$ оказалась равной 38 %, т. е. почти вдвое большей, чем в эксперименте. Существенно лучший результат можно получить, если в выражении (2) заменить атомные веса M на приведенные массы молекул μ SiO_2 и GeO_2 соответственно

$$\mu = M_{\text{Si}} (M_{\text{O}_2}/M_{\text{Si}}) + M_{\text{O}_2} \quad (3)$$

В этом случае $\Delta\nu/\nu=18$ %, что почти совпадает с экспериментом.

Последняя группа колебаний с изменением частот на 26 %, включающая линии 356, 697 и 793 см^{-1} , обусловлена более сложными формами нормальных колебаний, сдвиг частот которых определяется как изменением масс атомов, так и отличием силовых постоянных кристаллов.

Таким образом, впервые выращенные гидротермальным способом кристаллы $\alpha\text{-GeO}_2$ хорошего оптического качества и достаточных размеров позволили исследовать поляризационные спектры КРС и провести корректное отнесение линий по типам симметрии. Полученные результаты подтвердили интерпретацию и расчет оптических колебаний кристаллов $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\alpha\text{-GeO}_2$ с силовым полем валентного типа.

Литература

- [1] Миргородский А. П., Лазарев А. Н., Макаренко А. П. // *Опт. и спектр.* 1970. Т. 29. В. 3. С. 539—546.
- [2] Galeener F. L., Leadbetter A. J., Stringfellow M. W. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 2. P. 1052—1078.
- [3] Galeener F. L., Geissberger A. E., Ogaz S. W., Lachman R. E. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. N 8. P. 4768—4773.
- [4] Mammone J. E., Nicol M., Sharma S. K. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1981. V. 42. N 5. P. 379—384.
- [5] Scott J. E. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. N 8. P. 3488—3493.
- [6] Жижин Г. Н., Маврин Б. И., Шабанов В. Ф. *Оптические колебательные спектры кристаллов.* М., 1984. 232 с.
- [7] She C. Y., Masso Jop. D., Edwards D. F. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1971. V. 32. N 8. P. 1887—1900.
- [8] Миргородский А. П. // *Опт. и спектр.* 1973. Т. 34. В. 6. С. 1146—1149.
- [9] Киселев Д. Ф., Осипова Л. П. // *Кристаллография.* 1966. Т. 11. В. 2. С. 279—283.
- [10] Киселев Д. Ф., Осипова Л. П. // *Кристаллография.* 1966. Т. 11. В. 3. С. 402.

Поступило в Редакцию 12 апреля 1988 г.

РАСПАД ИОНОВ ГИДРОКСИЛА В КРИСТАЛЛАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ АДДИТИВНОМ ОКРАШИВАНИИ

Брюкин В. В., Пензина Э. Э., Раджабов Е. А.

Для создания лазерно-активных центров в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) все шире используется метод аддитивного окрашивания, позволяющий получать стабильные рабочие центры, такие как F_4 (II), F_2^+ [1, 2]. Поскольку синтезированные ЩГК, как правило, кроме легирующих добавок содержат некоторые сопутствующие примеси, представляет интерес выяснение вопроса о роли последних в процессах, протекающих при аддитивном окрашивании. Одной из самых распространенных примесей в ЩГК является гидроксил. Надежно установлено, что в результате фотовозбуждения ионы гидроксила диссоциируют по реакции



представляющей первичный температурно-независимый процесс [3, 4]. Известно также, что гидроксил распадается в результате радиационно-стимулированных процессов, давая в зависимости от условий радиационного воздействия такие продукты, как O^- , H_a^- (U -центры), O_2^- , $O^{--} \nu_a^+$ [5]. Что же касается аддитивного окрашивания, то здесь вопрос о распаде гидроксила, его механизме и продуктах в ряде матриц не столь ясен. Показано, например, что в кристаллах NaCl распад идет весьма эффективно с образованием U -центров и диполей $O^{--} \nu_a^+$ [2, 6, 7]. Согласно [2], реакция распада имеет вид



Напротив, в кристаллах KCl распад гидроксила — процесс малоэффективный [2, 8].

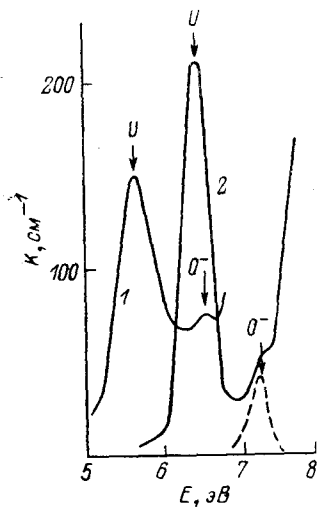


Рис. 1. Коротковолновая часть спектров поглощения аддитивно-окрашенных кристаллов KCl—LiCl (1) при $T_{изм} = 300$ К и NaCl—LiCl (2) при $T_{изм} = 77$ К, содержащих сопутствующую примесь гидроксила.

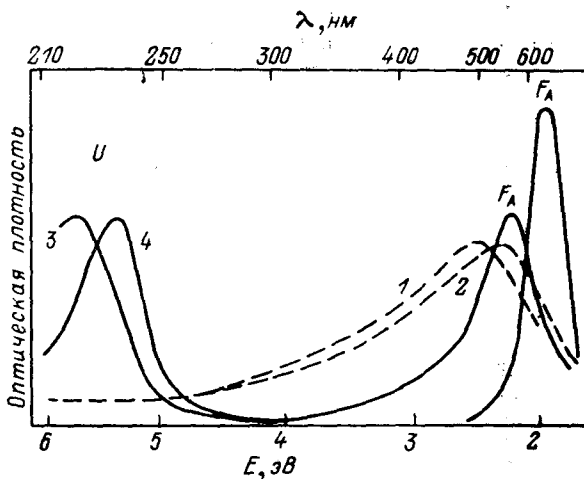
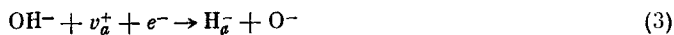


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов KCl—LiCl (1, 2) и RbCl—LiCl (3, 4), измеренные при 300 К после аддитивного окрашивания (1, 3) и после длительного отжига при 300 К (2, 4).

Целью данной работы было получение информации о поведении гидроксила при аддитивном окрашивании ЩГК, легированных металлическими примесями, участвующими в образовании ряда активных центров. Исследовались кристаллы хлоридов натрия, калия и рубидия, выращенные методом Чохральского в атмосфере аргона из осушенного сырья, а также выращенные на воздухе кристаллы NaCl. Легирующими добавками служили LiCl, Li_2O , KOH, NaOH в концентрациях порядка 1 мол % в шихте. В преднамеренно нелегированных щелочами кристаллах содержание гидроксила было 10^{-3} — 10^{-2} вес %. Спектры поглощения в ВУФ области измерялись по методике, описанной в [9], а в более длинноволновых областях — с помощью спектрофотометров MPS-50L и UR-20.

Установлено, что введение в кристаллы KCl катионов лития резко увеличивает эффективность распада гидроксила, при этом продуктами разложения являются ионы O^- и U -центры. В ВУФ спектрах аддитивно-окрашенных кристаллов KCl—Li (рис. 1, кривая 1) и NaCl—Li (рис. 1, кривая 2), кроме интенсивной U -полосы, отчетливо прослеживается полоса, приписываемая ионам O^- : при 6.5 эВ (300 К) в KCl—Li и при 7.25 эВ (77 К) в NaCl—Li [3, 10]. Примечательно, что полосы поглощения, характерные для диполей $O^{--} \nu_a^+$, в спектрах кристаллов, легированных литием, не наблюдаются независимо от того, в какой

форме вводился литий — Li_2O или LiCl . Изложенные результаты позволяют заключить, что реакция образования кислородных диполей (2) имеет две стадии



и



и что эффективность первичной реакции (3) определяет вероятность распада гидроксила. Можно предположить, что выход реакции (3) управляется в какой-то мере стерическим фактором: для максимального сближения взаимодействующих дефектов «благоприятны» кристаллические решетки с более плотной упаковкой ионов в анионных рядах (например, NaCl , NaJ). С этих позиций нетрудно объяснить роль лития в кристаллах с менее плотной упаковкой, таких как KCl , KBr и др. Введение катионов малого радиуса, очевидно, способствует сближению реагирующих по реакции (3) дефектов. Такая интерпретация предполагает высокую вероятность близкого расположения ионов OH^- и лития, что естественно допустить, учитывая их большое сродство [11].

Мы полагаем, что факты отсутствия в кристаллах с литием диполей $\text{O}^{--}v_a^+$, а также центров коллоидного типа взаимосвязаны. По всей вероятности, примесно-вакансионные диполи, способные мигрировать и тем самым осуществлять транспорт анионных вакансий, играют немаловажную роль в процессах коагуляции.

Известно, что лазерно-активные центры типа F_A (II) нестабильны и в процессе хранения при 300 К разрушаются [1]. Присутствие в кристаллах следов гидроксила не способствует увеличению их стабильности. Интересно, что в таких кристаллах в процессе хранения исчезают не только F_A (II)-центры, но и U -центры, и в видимой области одновременно появляется широкая бесструктурная полоса при 500 нм в KCl-Li (рис. 2, кривая 1) и при 525 нм в RbCl-Li (рис. 2, кривая 2). Изменения эти обратимы, и после закалки образцов от 450 °С исходные спектры восстанавливаются (кривые 3 и 4 соответственно). Механизм распада U -центров и природа образующихся при хранении центров нам пока неясны.

Во многом подобные описанным процессы имеют место в ЦГК с Z_2 -центрами, которые могут быть использованы как пассивные лазерные затворы [12]. В данном случае вероятность загрязнения кристалла гидроксидом возрастает, поскольку легирующие соли являются кристаллогидратами. Несмотря на меры по обезвоживанию шихты и атмосферы, в которой растет кристалл, в аддитивно-окрашенных кристаллах мы обнаруживаем продукты распада гидроксила по характерным полосам в ВУФ и ИК областях спектров поглощения. Очевидно, в этом случае распаду гидроксила способствуют Z -образующие металлические примеси (Ca^{++} , Ba^{++} и т. д.), присутствующие в кристалле в виде диполей $\text{Me}^{++}v_a^-$. Как и в кристаллах с F_A (II)-центрами, наличие следов гидроксила снижает стабильность рабочих центров при хранении, и точно так же закалка восстанавливает исходный спектр.

Полученные результаты говорят о необходимости учета влияния продуктов распада сопутствующей примеси гидроксила на параметры синтезируемых с применением метода аддитивного окрашивания лазерных сред.

Литература

- [1] German K. R. // JOSA. В. 1986. V. 3. N 1. P. 149.
- [2] Wandt D., Gellermann W., Lütty F., Welling H. J. // Appl. Phys. 1987. V. 61. N 3. P. 864.
- [3] Kerkhoff F. Z. // Phys. 1960. V. 158. N 5. P. 595.
- [4] Morato S. P., Lütty F. // J. Phys. Chem. Sol. 1980. V. 41. N 11. P. 1181; Phys. Rev. 1980. V. 22B. N 10. P. 4980.
- [5] Gellermann W., Lütty F., Koch K. P., Welling H. // Opt. Commun. 1980. V. 35. N 3. P. 430.
- [6] Wandt D., Gellermann W. // Opt. Commun. 1987. V. 61. N 6. P. 405.
- [7] Гольденберг А. В., Голубцов В. В., Лукашук С. Б. // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. В. 5. С. 942.
- [8] Fischer F., Gründig H., Hilsch R. // Z. Phys. 1966. V. 189. N 1. P. 79.

- [9] Radzhabov E. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 130. N 1. P. K55.
 [10] Kerkhoff F., Martienssen W., Zander W. Z. // Phys. 1963. V. 173. N 2. P. 184.
 [11] Collins W., Schneider I., Klein P. H., Johnson L. R. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. N 9. P. 403.
 [12] Соболев Л. М., Варнавский О. П., Пензина Э. Э. // Квант. электрон. 1984. Т. 11. № 2. С. 416.

Поступило в Редакцию 13 апреля 1988 г.

ДИНАМИКА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ α -Al₂O₃ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

Барышников В. И., Колесникова Т. А., Мартынович Е. Ф., Щепина Л. И.

Использование кристаллов лейкосапфира (α -Al₂O₃) с центрами окраски (ЦО) в квантовой электронике [1] определяет актуальность исследований оптических свойств ЦО, поглощающих в ВУФ, УФ и видимом диапазонах спектра. Изучалось влияние флюенса нейтронного облучения (10^{16} – 10^{21} н/см²), воздействия мощных электронных пучков (0.25 МэВ, 0.5 кА/см², 5 нс) и высокотемпературной обработки (200–2000 °С) на создание и преобразование ЦО в номинально чистых монокристаллах α -Al₂O₃, выращенных методом Вернейля и горизонтально направленной кристаллизации. Регистрация ЦО осуществлялась с помощью спектрофотометра Spesord M-40, абсорбционной спектрометрической установки с наносекундным разрешением (1 нс), а также по фото- и катодолуминесценции (ФЛ и КЛ). Толщина образцов соответствовала глубине проникновения электронов (0.1–0.3 мм). В результате радиационно-термической обработки α -Al₂O₃ в спектрах оптического поглощения выделены новые полосы. Задача работы заключалась в интерпретации обнаруженных полос поглощения.

Отжиг при температуре 450 °С образцов, окрашенных нейтронами с флюенсом 10^{19} н/см², и последующее их облучение электронными пучками эффективно наводят ЦО, поглощающие на $\lambda_m=450$ нм (коэффициент поглощения $K=50$ см⁻¹), см. рисунок, кривая 3. Известно, что в этой области поглощают ЦО с $\lambda_m=460$ и 454 нм [2, 3], поэтому следовало бы ожидать в этих образцах увеличения выхода ФЛ в полосах при 560 и 472, 980 нм. Однако обнаружены почти десятикратное уменьшение ФЛ с $\lambda_m=560$ нм (см. рисунок, кривые 2', 3') (полоса поглощения 460 нм) и отсутствие свечения с максимумами на 472 и 980 нм, за которое ответственны центры, поглощающие на 454 нм. В нейтронно-облученных кристаллах α -Al₂O₃ (флюенс 10^{16} – 10^{18} н/см²), прошедших аналогичную терморadiационную обработку, наблюдается такое же уменьшение ФЛ с $\lambda_m=560$ нм, но ЦО с полосой поглощения 450 нм в спектрах не проявляются [2]. Фото- и катодолуминесценция обнаруженных впервые ЦО 450 нм не регистрируется как при комнатной (КТ), так и при азотной температурах измерения. Селективная оптическая ионизация электронных нейтральных по заряду ЦО, поглощающих на $\lambda=305$ нм [2], сопровождаемая выходом электрона, приводит к снижению концентрации F⁺ и исследуемых ЦО, что свидетельствует о наличии положительного заряда у ЦО 450 нм. С повышением температуры отжига выше 1100 °С кристаллов, окрашенных флюенсом больше 10^{19} н/см², наблюдается только одна интенсивная полоса поглощения ($K > 150$ см⁻¹) с $\lambda_m=180$ нм (см. рисунок, кривая 7). После электронного облучения наводятся полосы при 225 и 450 нм, а поглощение на 180 нм падает (см. рисунок, кривая 8). Аналогичный результат получен при использовании рентгеновского излучения (30 кэВ). Последующий изотермический отжиг при