

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.34

ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ H_a^- -ЦЕНТРОВ ПРИ АДДИТИВНОМ
ОКРАШИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

© 2017 г. Е. А. Раджабов, А. В. Егранов, Р. Ю. Шендрик

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия**Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия**E-mail: eradz@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 12.01.2017 г.

Исследован механизм окрашивания кристаллов щелочно-земельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 в парах кальция в автоклаве с холодной зоной. При постоянной откачке вакуумным насосом обнаружено повышение давления в автоклаве в температурном интервале 500–800°C, что вызвано процессом испарения металлического кальция. Помимо полос оптического поглощения центров окраски в аддитивно окрашенных беспримесных кристаллах или полос двухвалентных ионов в кристаллах с редкоземельными примесями Sm, Yb, Tm появлялись интенсивные полосы в области вакуумного ультрафиолета при 7.7, 7.0 и 6.025 эВ соответственно в CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . Полосы принадлежат водородным H_a^- центрам. Образование водородных центров также подтверждено по появлению сигнала ЭПР междоузельных атомов водорода после рентгеновского облучения аддитивно окрашенных кристаллов. Сошлифовывание наружной грани окрашенных кристаллов приводило к уменьшению водородных полос поглощения с глубиной вплоть до полного исчезновения. Скорость проникновения водорода вглубь кристалла в десятки раз меньше скорости движения центров окраски (анионных вакансий). Плотность видимой окраски наружных частей кристалла, содержащих водород, в несколько раз меньше плотности окраски внутренней части за счет конкуренции между центрами окраски и водородными центрами.

DOI: 10.7868/S0030403417060198

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивное окрашивание является эффективным инструментом образования термически стабильных центров окраски в кристаллах и преобразования валентного состояния примесных ионов, что важно при разработке новых лазерных и голографических сред. Интенсивные исследования аддитивного окрашивания щелочно-галогидных кристаллов проводились еще в 1930–40 гг. [1, 2]. Интерес к ним возобновился в 1970–90 гг. при разработке лазерных сред на центрах окраски в щелочно-галогидных кристаллах [3, 4]. Исследования процессов, происходящих при аддитивном окрашивании кристаллов щелочно-земельных фторидов, активно продолжают в настоящее время при поиске лазерных и фотохромных сред для голографии [5, 6].

Аддитивное окрашивание галогидных кристаллов в парах металла начинается с присоединения иона металла к наружной грани решетки кристалла на место катиона и последующей миграции вакансии аниона и электрона вглубь решетки [1].

Прогрев отпаянной ампулы с разнесенными друг от друга образцом и металлом многократно использовался для окрашивания щелочно-галогидных кристаллов [2] и кристаллов щелочно-земельных фторидов [19]. Метод контролирования плотности окраски путем регулирования давления буферного газа разработан ван Дорном [13]. Впоследствии он получил названия метода “heat pipe” [4] (тепловой трубы [5, 6]). Сложность процессов аддитивного окрашивания кристаллов фторида кальция отмечается в работе [7], в которой сообщается об образовании водородных ионов в узлах фторов (U -центров [1] или H_a^- -центров [8]). Несмотря на то, что стартовый механизм аддитивного окрашивания известен длительное время [1, 2], многие детали сопутствующих процессов окрашивания остаются неизученными.

В настоящей работе исследуются механизм аддитивного окрашивания кристаллов щелочно-земельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 в автоклаве с холодной зоной и сопутствующее образование водородных центров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы фторидов выращивались методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме¹. Несколько процентов CdF_2 добавлялось в сырье для очистки от примеси кислорода. Отсутствие кислородной примеси в кристаллах контролировалось по спектрам поглощения в области вакуумного ультрафиолета и отсутствию свечения при возбуждении светом дейтериевой разрядной лампы ДДС-30 через фокальный монохроматор в области 200 нм.

Спектры поглощения в области 190–3000 нм измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950², спектры в области вакуумного ультрафиолета измерялись на лабораторной установке с использованием монохроматора ВМР2 (115–300 нм). Источником вакуумного ультрафиолета являлась разрядная дейтериевая лампа L7292 (Hamamatsu), приемником излучения был ФЭУ142.

Аддитивное окрашивание кристаллов осуществлялось в автоклаве из нержавеющей стали при температурах 700–850°C. Образцы кристаллов и кусочки металлического кальция помещались в разные контейнеры (лодочки). После герметизации и вакуумирования до 10^{-2} – 10^{-3} Торр автоклав опускался в печь. После нагрева до желаемой температуры автоклав с образцами выдерживался в печи в течение 0.5–3 ч в зависимости от толщины образцов и температуры окрашивания. Поверхность образцов SrF_2 и BaF_2 в результате окрашивания становилась мутной, образцы полировались заново.

Гранулы металлического кальция хранились в масле для предотвращения взаимодействия с воздухом. После извлечения гранулы кальция осушались фильтровальной бумагой и затем промывались в ацетоне для удаления масляной пленки с поверхности. После окрашивания в кальциевом контейнере оставались пустотелые белые сферы. Очевидно, металлический кальций испарялся в процессе аддитивного окрашивания, оставляя поверхностную пленку окисла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения

При аддитивном окрашивании кристаллов щелочно-земельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 как беспримесных, так и с примесями редкоземельных ионов RE^{3+} помимо F-агрегатных центров с полосами поглощения в видимой области появляются также сильные полосы поглощения

при 7.7, 7.0 эВ в кристаллах CaF_2 , SrF_2 (см. также [9]) и полоса при 6.025 эВ в BaF_2 (рис. 1). Оптическая плотность ультрафиолетовых полос была в несколько раз больше плотности полос в видимой области спектра. В кристаллах с примесью трехвалентных редкоземельных ионов помимо сильных полос в вакуумной ультрафиолетовой области наблюдались полосы двухвалентных ионов или полосы фотохромных центров в видимой области спектра.

Узельным ионам водорода H_a^- принадлежат полосы поглощения с максимумами 7.65, 7.04, 6.00 эВ при 77 К в CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 соответственно [8]. Водородные центры были получены окрашиванием фторидов в контакте с алюминием в атмосфере водорода (десятьки мм рт. ст.) при температуре около 900°C [10]. Образование инфракрасных полос поглощения, принадлежащих H_a^- -центрам, наблюдалось в кристаллах CaF_2 после аддитивного окрашивания в парах кальция [7]. Возможно, что ультрафиолетовые полосы, наблюдаемые в наших кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , окрашенных в парах кальция, также обусловлены ионами водорода H_a^- .

Как известно, H_a^- -центры в кристаллах щелочно-земельных фторидов под действием рентгеновского излучения при комнатной температуре диссоциируют с образованием агрегатных центров окраски (типа F_2^+) и междоузельных атомов водорода H_i^0 [11]. Междоузельные атомы водорода в щелочно-земельных фторидах не имеют оптических полос поглощения в области 250–2000 нм [11] и обнаруживаются по характерным спектрам ЭПР [10–12].

Рентгеновское облучение наших аддитивно-окрашенных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 при комнатной температуре приводит к появлению спектров ЭПР атомарного междоузельного водорода (рис. 2) и оптических полос поглощения центров агрегатных центров окраски (типов F, F_2^+ , ...) в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

Таким образом, можно считать доказанным образование ионов водорода (H_a^- -центров) при аддитивном окрашивании кристаллов щелочно-земельных фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 .

Механизм аддитивного окрашивания в автоклаве с холодной зоной

Аддитивное окрашивание обусловлено “растворением” атомов металла – присоединением иона металла из пара в катионный узел на грани кристалла и движением образовавшейся вакансии аниона и электрона вглубь кристалла [1, 2].

¹ Кристаллы выращены В.А. Козловским.

² Оборудование изотопно-геохимического центра коллективного пользования ИГХ СО РАН.

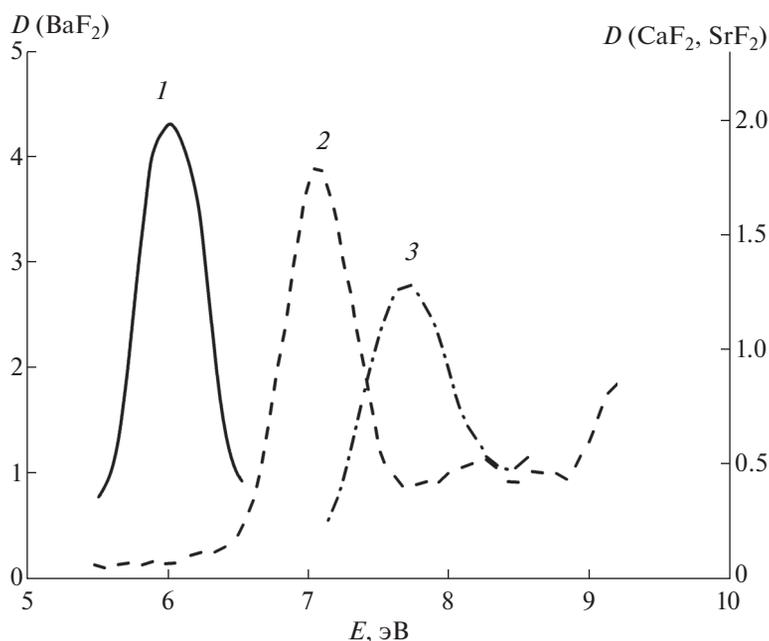


Рис. 1. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов щелочно-земельных фторидов в области полос H_a^- -центров. Толщина образцов около 1 мм.

При нахождении всей ампулы в нагревателе концентрация центров окраски определяется давлением паров металла. Для металлов с тройной точкой (Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd, Hg, S, Se, Te, P) применим метод окрашивания в автоклаве с холодной зоной, в котором жидкий металл, сконденсировавшийся в холодной зоне, вновь стекает в горячую нижнюю зону [13]. Давление паров металла в этом процессе определяется давлением буферного газа в верхней области автоклава [13]. Для металлического кальция этот метод неприменим. Вариант метода ван Доорна [13] применен в работах [5, 6] для аддитивного окрашивания CaF_2 , в которых металлический кальций в небольшой концентрации растворен в жидком щелочном металле.

В используемом нами способе окрашивание кристаллов щелочно-земельных фторидов начинается с попадания атомов кальция на поверхность. Металлический кальций находится в другом контейнере, и перенос атомов Ca на поверхность кристалла осуществляется парами металла. Испарившиеся атомы кальция дрейфуют в вакууме от места его нахождения через область расположения кристаллов к верхним холодным стенкам автоклава, где конденсируются. Концентрация центров окраски пропорциональна массе заложенного металлического кальция.

Поток атомов кальция должен порождать увеличение давления в верхней части автоклава. Мы фиксировали давление в автоклаве при нагревании со скоростью примерно 9 град/мин. Давле-

ние регистрировалось термометрической лампой ПМТ4. В интервале 500–800°C наблюдался широкий пик увеличения давления с максимумом около 650°C. Амплитуда пика росла с увеличением массы металлического кальция и находилась в диапазоне $(1-5) \times 10^{-3}$ Торр. Как известно, температурная зависимость давления паров кальция описывается эмпирической формулой $p(\text{Торр}) = 7.79 - 8524/T$ (где T – абсолютная температура, К) [14, 15]. Для температуры 650°C давление паров кальция равно 3.7×10^{-2} Торр. Полученные нами величины пика давления меньше равновесного давления паров кальция за счет постоянной откачки вакуумным насосом. Можно с уверенностью заключить, что рост давления в интервале 500–800°C вызван процессом испарения кальция.

Механизм образования H_a^- -центров

Очевидно, образование H_a^- -центров вызвано взаимодействием первичных вакансий и электронов с водородсодержащими примесями внутри или на поверхности кристалла.

Одним из вероятных процессов образования водородных центров является реакция распада ионов гидроксила OH^- на водородные (H_a^- -центры) и кислородные (O^- -вакансия) центры при аддитивном окрашивании, обнаруженная нами в кристаллах галоидов натрия ранее [16, 17]. Как уже отмечалось, в спектрах поглощения наших

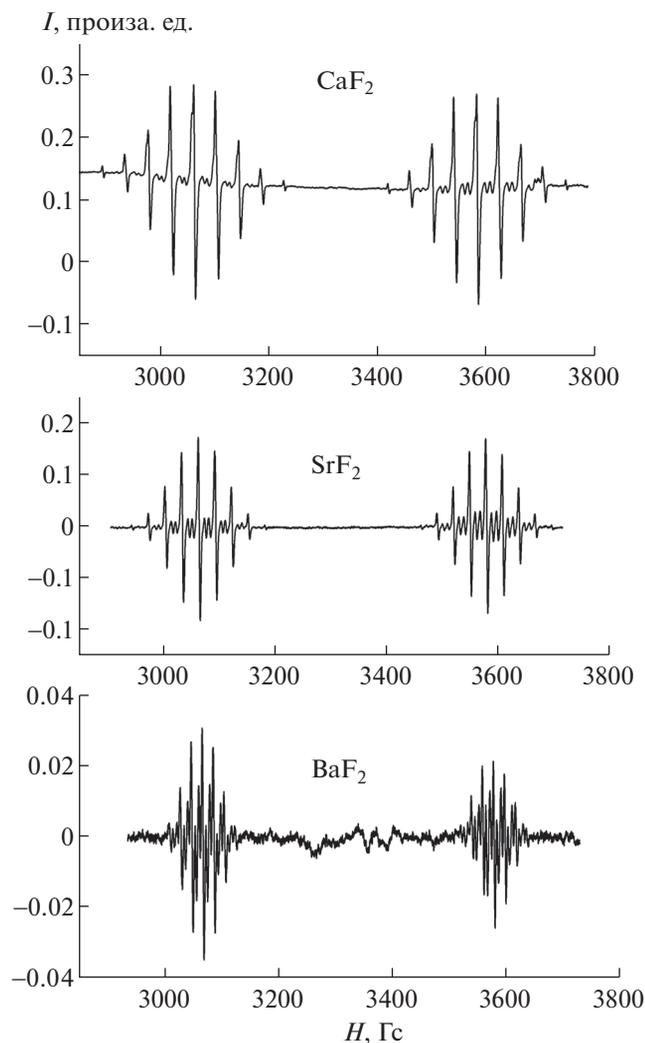


Рис. 2. Спектры ЭПР аддитивно окрашенных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 после рентгеновского облучения при комнатной температуре.

кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 отсутствуют полосы OH^- в инфракрасной области ($3640\text{--}3630\text{ см}^{-1}$ [12]). Тем не менее, полагая, что примесь гидроксила в кристаллах все же есть, следует полагать, что “продвижение” полосы водородных центров вглубь кристалла при аддитивном окрашивании будет совпадать с продвижением анионных вакансий и электронов.

Продвижение окраски мы изучали путем раскалывания цилиндрического образца на диски и последующего постепенного шлифования наружной части диска. Аддитивно окрашенный кристаллический стержень толщиной около 6 мм разделялся на равные части, каждая имела толщину около 2 мм. Внутренний образец не имел полосы H_a^- -центров, тогда как крайние образцы обладали сильным поглощением в области ваку-

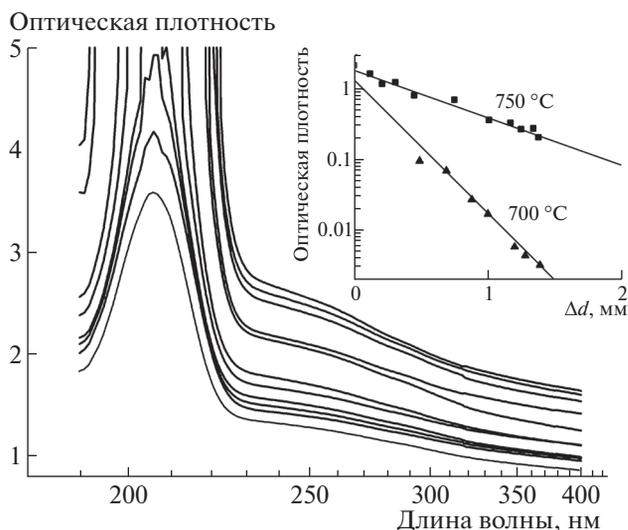


Рис. 3. Спектры поглощения аддитивно окрашенных при 750°C кристаллов BaF_2 . Образец был выколот из окрашенного кристалла, и его наружная сторона постепенно шлифовывалась; стрелки указывают последовательность спектров. На врезке показано уменьшение оптической плотности водородной полосы с уменьшением толщины образцов BaF_2 , окрашенных при температурах 750 и 700°C . Оптическая плотность водородной полосы измерена на длинах волн 215 (700°C) и 223 нм (750°C). Прямые линии соответствуют экспонентам $\exp(-x/k)$, наилучшим образом описывающим данные измерений; x – толщина в мм, k равны 0.65 мм (750°C) и 0.23 мм (700°C).

умного ультрафиолета (рис. 1). Последовательное шлифование одного из крайних образцов с наружной стороны приводило к постепенному уменьшению H_a^- -полосы (рис. 3). Величина H_a^- -полосы пропорциональна количеству водородных центров, оставшихся в образце. В полулогарифмических координатах уменьшение оптической плотности полосы водородных центров описывалась прямыми линиями (рис. 3, вставка). Для нахождения функции распределения концентрации водородных центров от толщины необходимо продифференцировать полученную таким образом кривую. Следовательно, концентрация водородных центров экспоненциально уменьшается с толщиной.

Скорость аддитивного окрашивания кристаллов CaF_2 беспримесных или с малой концентрацией редкоземельных ионов (около 0.01 моль %) равна нескольким мм/ч при температуре 750°C . Скорость продвижения водородных центров в образцах CaF_2 и SrF_2 при этой температуре составляла около 0.2 мм/ч. В кристаллах BaF_2 скорость движения водорода была существенно больше, так как внутренняя часть образца толщиной 3 мм также имела полосу поглощения H_a^- -центров.



Рис. 4. Фотография кристаллов CaF_2 (слева), SrF_2 (по центру) и BaF_2 (справа), аддитивно окрашенных при $800^\circ C$ в течение 30 мин. Диаметр кристаллов около 9 мм. Пластинки кристаллов толщиной 1–1.5 мм выколоты из центральной части цилиндрических образцов толщиной около 5 мм.

Наглядно процесс проникновения водорода в кристаллы можно увидеть по изменению окраски беспримесных кристаллов фторидов с глубиной. Поскольку водородные центры проникают в кристалл со всех поверхностей, для визуализации выкальивалась внутренняя часть цилиндрического кристалла, для которой можно было увидеть проникновение водорода с боковой поверхности (рис. 4). При этом внешняя часть окрашена слабее внутренней, что очевидно обусловлено конкуренцией между центрами окраски и водородными центрами.

Следовательно, водородные центры появляются на наружной стороне окрашиваемого кристалла и продвигаются вглубь со скоростью значительно меньшей, чем скорость обычного аддитивного окрашивания, обусловленного движением анионных вакансий.

Источник водорода

Источником водорода могут быть стенки автоклава, в котором происходит окрашивание. Известно, что сталь выделяет водород при повышенных температурах [18]. Однако длительный отжиг автоклава в вакууме не уменьшал эффективность образования водородных центров в наших кристаллах, что позволяет исключить газ-выделение водорода из стенок автоклава как возможную причину появления водородных центров при аддитивном окрашивании.

Другим источником водорода может быть минеральное масло, в котором хранится металлический кальций или другие органические примеси, которые при нагревании в вакууме выделяют водород. Для уменьшения количества органических примесей, попадающих в автоклав с металлическими гранулами кальция, частицы металла очищались от масляной пленки с помощью фильтровальной бумаги, затем промывались в ацетоне. Доступ паров масла от форвакуумного насоса отсекался использованием ловушки с жидким азотом. При нагревании в автоклаве делались длительные выдержки при 200 и $400^\circ C$ при непрерывной откачке до давления 5×10^{-3} Торр. Значимого влияния на величину ультрафиолетовых полос водородных центров это не оказало. С другой стороны, тот факт, что величина водородных полос поглощения растет с увеличением

количества металлического кальция, а также остающиеся сферические оболочки от гранул кальция, указывают на то, что органические примеси привносятся вместе с гранулами кальция.

В ряде опытов оксидные оболочки гранул удалялись травлением в спиртовом растворе соляной кислоты до появления металлического блеска гранул с последующей промывкой гранул в спирте и эфире (см. также [14]). После аддитивного окрашивания оболочки оксида от гранул кальция оставались в лодочке с металлом, и в кристаллах наблюдались полосы водородных центров.

Итак, источниками водорода могут быть либо стенки автоклава, либо гранулы кальция. В дополнительных опытах кристаллы окрашивались в парах самария и в контакте с алюминиевой фольгой. Поскольку давление паров алюминия при температурах окрашивания на 4–6 порядков меньше, чем у Ca или Sm [15], необходим контакт поверхности кристалла с Al. В обоих случаях после окрашивания в спектрах поглощения наблюдались полосы поглощения центров окраски и водородных H_a^- центров. Присутствие водорода в автоклаве не связано с видом окрашивающего металла (Ca, Sm, Al). По-видимому, водород остается в автоклаве из-за недостаточно высокой степени вакуумирования (около 10^{-3} Торр). Сильный рост поглощения в области $E > 6$ эВ после аддитивного окрашивания SrF_2 , отпаянной при давлении 10^{-3} Торр, обнаружен в работе [19], который, вероятно, связан с хвостом водородной полосы при 7.0 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аддитивное окрашивание кристаллов фторидов в вакууме в автоклаве с холодной зоной происходит в процессе переноса атомов кальция из горячей зоны в холодную. В процессе аддитивного окрашивания кристаллов щелочно-земельных фторидов в парах металлов (Ca, Sm) или в контакте с Al при температурах 700 – $900^\circ C$ в автоклаве происходит образование водородной атмосферы. Далее атом водорода попадает в анионную вакансию кристаллов фторидов и, захватывая электрон, образует узельный ион водорода H_a^- , который мигрирует вглубь кристаллической решетки со скоростью, существенно меньшей скорости продвижения анионных вакансий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mott Н., Герни Р.* Электронные процессы в ионных кристаллах. 1950. М.: Изд. Иностран. лит., 304 с.
2. *Pohl R.W.* // Proc. Phys. Soc. 1937. V. 49. №. 4S. P. 3–31.
3. *Mollenauer L.F., Olson D.H.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 7. P. 3109–3118.
4. *Mollenauer L.F.* // Rev. Sci. Instrum. 1978. V.49. № 6. P. 809–812.
5. *Щеулин А.С., Семенова Т.С., Корякина Л.Ф., Петрова М.А., Купчиков А.К., Рыскин А.И.* // Опт. и спектр. 2007. Т. 103. № 4. С. 677–682.
6. *Щеулин А.С., Семенова Т.С., Корякина Л.Ф., Петрова М.А., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И.* // Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 4. С. 660–667.
7. *Vehse W.E., Facey O.E., Sibley W.A.* // Phys. Stat. Sol. A. 1970. V. 1 № 4. P. 679–683.
8. *Beaumont J.H., Gee J.V., Hayes W.* // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1970. V. 3. P. L152.
9. *Раджабов Е.А.* // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 2. С. 307–312.
10. *Hall J.L., Schumacher R.T.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 6. P. 1892–1912.
11. *Bessent R.G., Hayes W., Hodby J.W., Smith P.H.S.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 1969. V. 309. P. 69–90.
12. *Pena J.I., Alonso P.J., Alcala R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1988. V. 49. №. 3. P. 273–278.
13. *van Doorn C.Z.* // Rev. Sci. Instrum. 1961. V. 32. P. 755–756.
14. *Pilling N.B.* // Phys. Rev. 1921. V. 18. № 5. P. 362.
15. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов М.: Изд. АН СССР, 1961. 396 с.
16. *Radzhabov E.* // Phys. Stat. Sol. B. 1988. V. 149. № 2. P. 441–446; 1987. V. 144. P. K151–K155.
17. *Брюквин В.В., Пензина Э.Э., Раджабов Е.* // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 4. С. 927–930.
18. *Неклюдов И.М., Толстолицкая Г.Д.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (83), 2003. № 3. С. 3–14.
19. *Gorlich P., Karras H., Koch A.* // Phys. Stat. Sol. 1965. V. 12. P. 203–218.