

- [1] Moerner W.E., Kador L. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2535; Kador L., Horne D.E., Moerner W.E. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1237; Ambrose W.P., Moerner W.E. // Nature. 1991. V. 349. P. 225.
- [2] Orrit M., Bernard J. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 2716.
- [3] Wild U., Guttler F., Pirotta M., Renn A. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 69. P. 1516.
- [4] Palm V., Revane K., Suisalu A. // J. Phys. Chem. (to be published); Пальм В.А., Ребане К.К., Суисалу А.П. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 4. С. 1193–1196.
- [5] J. of Luminescence, Special issue. 1993. V. 56. N 1–6.
- [6] Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных кристаллов. М.: Наука, 1968.
- [7] Сильд О.И., Халлер К.А. (редакторы). Труды института физики АН Эстонии. Тарту, 1987. В. 59.
- [8] Ребане К.К. // Там же. С. 1.
- [9] Трифонов Е.Д. // ДАН СССР. Сер. физ. 1962. Т. 147. P. 826.
- [10] Rebane K.K., Rebane I. // [5]. P. 39.
- [11] Heitler W. // The Quantum Theory of Radiation. Oxford, 1954.
- [12] Fackson J.D. Classical Electrodynamics. Wiley, 1975.

Институт физики АН Эстонии
Тарту

Поступило в Редакцию
3 марта 1994 г.

УДК 535. 343.2; 538.95

© Физика твердого тела, том 36, № 10, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 10, 1994

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА ГИДРОЛИЗ КРИСТАЛЛОВ LiF

*З.Г. Агвледуани, Е.А. Гаганидзе, М.В. Галусташвили, Д.Г. Дрияев,
И.А. Полтов, З.К. Саралидзе*

В процессе высокотемпературной обработки в парах воды в объеме фторосодержащих ионных кристаллов наблюдается интенсивный рост концентрации ионов OH^- [1,2]. В [2] нами было исследовано влияние гидролиза на линейную плотность заряда дислокаций в кристаллах LiF и для объяснения наблюдаемого сдвига заряда в сторону отрицательных значений был предложен двухканальный диффузионный механизм гидролиза, который может приводить к уменьшению концентрации анионных вакансий.

Для выявления особенностей проникновения ионов OH^- в объем кристалла в настоящей работе исследовалась кинетика этого процесса, в частности измерялись зависимости средней по толщине образца концентрации ионов OH^- от температуры и длительности отжига кристаллов в парах воды, а также их объемное распределение. Для определения средней концентрации ионов OH^- использовалась инфракрасная спектроскопия.

Исследования показали, что обогащение кристаллов ионами OH^- наиболее эффективно происходит при температурах выше 450°C . Ниже этой температуры концентрация ионов OH^- практически не меняется и остается на уровне исходного значения.

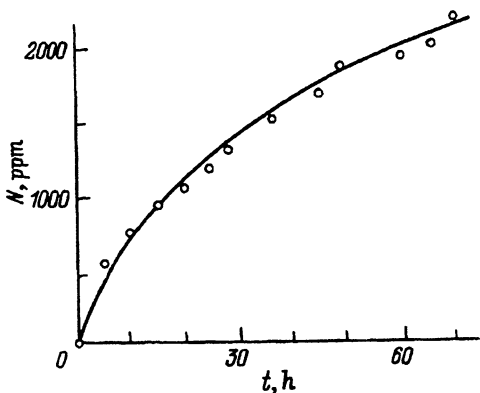


Рис. 1. Зависимость средней концентрации ионов OH^- от времени термообработки кристалла LiF в парах воды при температуре 750°C .

На рис. 1 изображена зависимость средней концентрации ионов OH^- от времени термообработки для кристаллической пластинки, отжигавшейся при 750°C . Все экспериментальные точки получены на одном и том же образце, который для измерения каждый раз охлаждался до комнатной температуры, а затем снова нагревался до температуры отжига. Полагая, что ионы OH^- в кристаллах LiF имеют конечную растворимость, равновесный уровень которой определяется давлением паров воды и температурой, следует ожидать, что при длительной обработке кристаллов конечных размеров средняя концентрация должна выходить на насыщение. Как видно из рис. 1, несмотря на высокую температуру и достаточно длительное время отжига, процесс обогащения кристалла ионами OH^- еще не вышел на насыщение.

Для исследования объемного распределения ионов OH^- обработанные в парах воды кристаллы, представляющие собой пластинки размером $10 \times 10 \times 2$ мм, сразу после охлаждения раскалывались на две половинки ($10 \times 10 \times 1$ мм). Средняя концентрация ионов OH^- измерялась в каждой половине, и затем измерения повторялись после шлифовки с термообработанной стороны слоя определенной толщины (около $10 \mu\text{m}$). На рис. 2 представлена типичная зависимость средней концентрации ионов OH^- в оставшемся после шлифовки образце от его

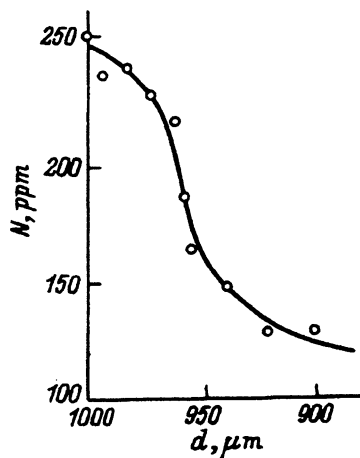


Рис. 2. Зависимость средней концентрации ионов OH^- от толщины образца, оставшегося после шлифовки.

Кристалл отжигался 5 ч при 750°C .

толщины d . Обращает на себя внимание тот факт, что эта зависимость соответствует немонотонному по глубине распределению ионов OH^- в приповерхностном слое с выраженным максимумом на глубине около $40 \mu\text{m}$.

При конечной растворимости на поверхности кристалла должна устанавливаться граничная концентрация ионов OH^- , равная равновесной концентрации при данной температуре и давлении паров воды. Ясно, что при обычном одноканальном диффузионном механизме средняя концентрация всегда должна быть меньше граничной концентрации. Однако концентрация ионов OH^- в приповерхностном слое, оцененная нами методом шлифовки, оказалась меньше средней по толщине кристалла концентрации, достигаемой при длительном отжиге. Например, граничная концентрация ионов OH^- в кристалле, отжигавшемся 5 h при 750°C , оказалась равной 1500 ppm, тогда как средняя концентрация при 80-часовом отжиге (рис. 1) составляет более 2200 ppm. Это обстоятельство также свидетельствует о том, что распределение концентрации ионов OH^- по толщине образца достигает максимального значения не на поверхности.

Приведенные факты никак не согласуются с одноканальным механизмом насыщения, который предполагает образование ионов OH^- в анионных узлах вследствие реакции замещения ионов F^- непосредственно на поверхности и дальнейшую их миграцию в глубь кристалла [3], и свидетельствуют о необходимости привлечения более сложного механизма, например подобного предложенному в работе [2].

Авторы (И.А.Политов, З.К.Саралидзе) благодарят Американское физическое общество и Международный научный фонд за единовременную финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] Stoebe T.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 8. P.1375–1382.
- [2] Ахвледиани З.Г., Галусташвили М.В., Дрияев Д.Г., Политов И.А., Саралидзе З.К. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 6. С. 1712–1714.
- [3] Sierro J. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 6. P. 2183–2184.

Институт физики АН Грузии
Тбилиси

Поступило в Редакцию
21 марта 1994 г.