

## К ВОПРОСУ О ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В $\alpha$ -LiJО<sub>3</sub>

В.А. Волл, А.Л. Картужанский

Санкт-Петербургский государственный университет,  
198904, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 6 февраля 1994 г.)

Рост применения  $\alpha$ -LiJО<sub>3</sub> [1] в ультразвуковых преобразователях, генераторах лазерного излучения и т.п. делает актуальным изучение структурных изменений в нем при фотооблучении, о чем и пойдет речь ниже.

Кристаллы  $\alpha$ -LiJО<sub>3</sub>, выращенные из растворов с разным рН, что соответствует разным уровням Li подвижности [1], облучали от Hg лампы, коротковолновые полосы которой резонансны полосам собственно поглощения LiJО<sub>3</sub>. Во избежание фототравления парами воды кристаллы помещали в кварцевые запаянные ампулы или с силикагелем. В скрещенных поляризаторах наблюдалось слоевое изменение структуры в виде окрашенных слоев, ориентированных вдоль базисной плоскости, что в ряде кристаллов завершается расслаиванием по этому направлению: образуются также отрицательные кристаллы (каналы), ориентированные по гексагональной оси, связываемые рядом авторов [2] с исторжением маточного раствора, захваченного при росте [3]. В кристаллах с низкой ионной подвижностью  $\mu_i$  заметен массоперенос по образованию фигур травления на плоскостях [1010] или в дефектах огранки при одновременной рекристаллизации в естественных дефектах огранки, обычно с противоположной стороны кристалла. Средний размер кристаллов в новообразованной "щетке" 40–50 мкм. В кристаллах с высокой  $\mu_i$  массоперенос проявляется как формирование волнообразной структуры на сколах или иных макродефектах. При помощи УФ облучения более 0.1 Вт/см<sup>2</sup> кристаллы с низкой  $\mu_i$  приобретают светло-коричневую окраску. На стенках ампул с кристаллами с высокой  $\mu_i$  при аналогичных условиях происходит рост кристаллов йода, обратимый после прекращения облучения [3], что указывает на связывание йода в решетке  $\alpha$ -LiJО<sub>3</sub>. Кроме того, наблюдается рост нитевидных кристаллов (НК) основного состава цилиндрических или ленточных с эффективностью, обратнопропорциональной  $\mu_i$  [3]. Рост ленточных нитей происходит преимущественно вдоль базисной плоскости.

Данные о морфологии и направлении роста НК, как и их средние размеры, совпадают с аналогичными данными для НК в  $\beta$ -AgJ [4]. Отдельные НК имеют поверхностную металлизацию, по элементному составу коррелирующую с составом примесей в маточном растворе [1].

Растворимость, перенос и концентрирование примеси показаны прямым опытом: на пластинку  $\alpha$ -LiJО<sub>3</sub>, выпиленную вдоль базисной плоскости, напыляли слой Ag, толщиной 0.05–0.1 мкм и экспонировали ее с противоположной стороны; за 30–50 ч напыленный слой рассасывался, а на торцевых поверхностях в областях биографических макродефектов росли Ag кристаллы. В образцах с высоким  $\mu_i$  кристаллы

Ag не выделялись, но в разном спектре поглощения относительно аналогичной пластинки без Ag регистрируется полоса 340–350 нм, которую связывают с резонансным поглощением поверхностных плазмонов малоатомных частиц  $Ag_n$  [5]. Однако наведенная полоса в той же спектральной области наблюдалась и в  $\gamma$ -облученных кристаллах [6], что делает интерпретацию неоднозначной.

Локальная аморфизация и рост НК отмечены и в  $\gamma$ -облученном  $LiJO_3$  [6], но ее эффективность больше в кристаллах с высокой  $\mu_i$ . Нарушение однородности напыленных контактов, “щеточная” рекристаллизация или образование дендритов со стороны анода [7] известны в практике использования УЗ преобразователей на основе  $\alpha$ - $LiJO_3$ . Кроме того, в  $\gamma$ -облученном  $\alpha$ - $LiJO_3$  наблюдались неоднородности структуры размером 0.4–1.0 мкм, обратимые при пороговых значениях мощности зондирующего светового потока [8], которые можно рассматривать в качестве доменов с частично аморфизированной структурой.

В сравнении с НК состава  $AgJ$  или  $Ag_2O$  для НК состава  $LiJO_3$  не наблюдалось расслоения на концах (расчехление) и вторичная рекристаллизация, что может соответствовать большей энергии связи между слоями [9,10]. Факты роста НК из объема матричного кристалла, видимого увеличения объема вещества, а также гибкости НК, отсутствия в них характерной кристаллографической огранки и меньшей их плотности по сравнению с матрицей позволили рассматривать механизм роста НК в  $AgJ$  или  $Ag_2O$  как упорядоченную агрегацию молекулярных фотолитических центров (ФЦ) типа  $Ag_2^- J^0$  или  $Ag_2^+ O$  [9,10]. Аналогия морфологии НК в  $AgJ$  и  $LiJO_3$  вкуче с парожидкостным механизмом рекристаллизации допускает существование в последнем термически устойчивых фото- или радиолитических молекулярных центров. В то же время из видимой идентичности фотолитических процессов в этих полиморфных кристаллах с гексагональной структурой и высокой катионной подвижностью не следует идентичность собственно фотолитического процесса. Генерация  $Li^{2+}$  как первичного ФЦ (по аналогии с  $Ag^{2+}$  в  $AgHal$  [3]) возможна только при  $\gamma$ -облучении, т.к. энергия ионизации  $Li^+$  35 эВ [11].

Существование короткоживущих пар  $Li^+$  в суперионных проводниках с  $Li$ -подвижностью [12] допускает образование  $Li_2^+ O$  в качестве первичного термически устойчивого молекулярного центра как захватом фотоэлектрона на пару  $Li^+$  в поле ионизированного аниона, так как энергия сродства  $E_c$  для пары  $Li^+$  превышает  $E_c(0)$ , так и кулоновской ионизацией фотовозбужденного аниона. Кроме того, здесь целесообразно отметить, что энергия связи  $E_t$  молекул  $Li_2$  и  $Li_3$  оценивается как 1.05 и 0.99 эВ соответственно, а для  $Li_2^+$  и  $Li_3^+$  эти величины возрастают в 1.47 и 1.57 раза [5], чем подтверждается термическая стабильность бинарных и тройных молекулярных центров смешанного состава. Стабильность ФЦ возрастает за счет  $p$ - $s$ -гибридизации и концентрирования электронной плотности между молекулой лития и атомом кислорода, тогда образование ФЦ посредством захвата фотоэлектрона предпочтительнее с энергетической точки зрения.

При образовании НК не отмечено выделения  $J_2$  или  $O_2$ , и тогда из стехиометрии состава и общей электронейтральности вытекает существование комплекса  $J_2O_5$ , известного как оксид йода и термически устойчивого до  $300^\circ C$  [11], который считается компонентом термического синтеза иодатов щелочных металлов [1].

В случае генерирования центра  $Li_3^+O$  структурная единица представляема как  $Li_3^+O-J_2O_5^-JO_3$ , где существование центров  $JO_3$  подтверждается в [1,6]. Из выше изложенного следует, что формирование ФЦ  $Li_3^+O$  более вероятно посредством захвата фотоэлектрона на пару  $Li_2^+O$  и  $Li^+$  в поле ионизированного аниона. Элементарная ячейка  $\alpha-LiJO_3$  содержит две формульные единицы [1], и из соотношения линейных размеров указанных центров и симметрии центра  $J_2O_5^-$ , в котором электронная плотность сконцентрирована вокруг центрального атома  $O$ , суммарный объем ФЦ будет на 5–10 % меньше соответствующего по стехиометрии объема  $LiJO_3$  ячеек, что допускает рекристаллизацию по механизму градиентно-зонной перекристаллизации в единичных доменах [13].

Структура слоистого НК состава  $Li_2^+O-J_2O_5^-$  с относительно большим диполь-дипольным взаимодействием между слоями представляема следующим образом. Кислородные центры молекулярных катионов расположены в вершинах равностороннего параллелограмма между  $s$ -орбиталями четырех  $Li_2^+$ , ориентированных по оси НК. Ковалентный радиус  $J^0$  1.33 Å, а длина цепочки  $-J-O-1.6$  Å [11], тогда длина цепочки  $-J-O-J-$  в  $J_2O_5^-$  5.85–5.9 Å. Эта цепочка в рассматриваемой модели располагается между кислородными центрами катионов вдоль больших диагоналей параллелограмма, когда атомы  $O$  в двух цепочках  $-O-J-O-$  расположены по центру  $Li$ -пар, обуславливая элемент ионной связи в ячейке. При длине цепочки  $-O-J-O-$  около 2.0 Å длина малой диагонали 2.7–2.8 Å. Два аниона  $J_2O_5^-$  расположены в плоскости [010], а другая пара анионов — в плоскости [100]. Соседние слои смещены на половину большой диагонали, чем достигается минимум потенциальной энергии и наибольшее кулоновское взаимодействие и, как следствие, относительно высокая фото- и термоустойчивость НК. Рассмотренная структура соответствует моноклинной симметрии. Размер ячейки вдоль оси НК совпадает с  $c$ -постоянной  $\gamma-LiIO_3$  [1], расстояние между слоями оценивается около 5 Å. Рассмотренные параметры соответствуют анизотропии линейных размеров сечения ленточных НК и уменьшение их плотности по отношению к матрице в 1.4 раз, что согласуется с экспериментальными данными.

Если допустить неизменной длину цепочки  $-J-O-J-$ , то симметрия структуры НК состава  $Li_3^+O-J_2O_5^-JO_3$  будет орторомбической. В этом случае устойчивость атомов  $O$  в цепочках  $-O-J-O-$  обеспечивается увеличением электронной плотности в  $Li$ -молекулах. Пары  $JO_3^-$  располагаются в плоскости [010] между иодными центрами и образуют непрерывные цепочки  $-O-J-O-J-$  в поперечной плоскости НК, причем в центре ячейки формируется пара  $-O-O-$ . Термоактивация НК с такой структурой может привести к образованию молекул  $O_2$  и росту химической устойчивости НК. В сравнении со структурой НК состава

ва  $\text{Li}_2^+\text{O}-\text{J}_2\text{O}_5^-$  степень анизотропии поперечного сечения снижается в 1.35–1.4 раз, а плотность уменьшается в 1.48–1.49 раз (двукратно по отношению к матрице).

Рассмотренная ситуация обратна для рассмотренных структур ленточных и цилиндрических НК состава  $\text{AgI}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  [9,10]. Формально можно говорить о возможности существования еще двух модификаций  $\text{LiIO}_3$ . Сами модели корректны, если генерация ФЦ происходит в поле уже существующих точечных структурных дефектов, что соответствует локализации фотовозбуждения, эффективной при малых или средних мощностях облучения лишь в кристаллах с низкой  $\mu_i$ . Молекулярные цепочки  $\text{M}_2^+\text{O}$  или  $\text{M}_3^+\text{O}$  содержат связанную пару  $e^-h^+$ , и при пороговых значениях разности потенциалов на концах НК тип проводимости в них электронный, что известно, например, для НК состава  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  [14].

Структуры ФЦ могут получить независимое подтверждение в случае нахождения корреляции между  $E_t$  для отдельных ФЦ и энергетическими положениями максимумов наведенных полос поглощения или люминесценции. Целесообразно допустить возможность последовательного роста ФЦ, а также увеличения в них электронной плотности вследствие захвата свободных или слабосвязанных электронов. Локальность рекристаллизационных процессов предполагает взаимодействие литиевых и анионных ФЦ, что необходимо учитывать при оценке их  $E_t$ .

Величина  $E_t(\text{Li}_2^+\text{O})$  представима как  $E_t(\text{Li}_2^+)+E_c(\text{O}^0)+E_i - E_k$ , где  $E_i$  — энергия гибридизации,  $E_k$  — кулоновского взаимодействия молекулярного иона и  $\text{O}^0$ . Без учета двух последних слагаемых величина  $E_t$  рассматриваемого ФЦ равна 3.01 эВ. Заряд ядер  $2\text{Li}^+$  сопоставим с зарядом  $\text{O}^0$ , эти ядра слабо экранированы, и с учетом размеров  $\text{Li}^+$  и  $\text{O}^0$  (0.68 и 0.66 Å соответственно) можно ожидать эффективную  $p$ - $p$ -гибридизацию в ФЦ. Длина связи  $\text{Li}-\text{O}$  в  $\alpha\text{-LiIO}_3$  меняется в пределах 10% [1], т.е.  $E$  может быть оценена в пределах 0.3 эВ. Тем самым можно допустить, что  $E_t(\text{Li}_2^+\text{O})$  лежит в пределах 3.15–3.3 эВ. В спектре наведенного поглощения имеется полоса с максимумом 3.22 эВ, которая совместно с полосой, имеющей максимум 4.13 эВ, разрушается при селективном возбуждении [6]. По предлагаемой схеме образования ФЦ анион  $\text{JO}_2^-$  через кислород связан с решеткой, тогда его  $E_t$  может быть оценена как  $E_c(\text{J}^0)+0.5E_c(\text{O}^0)$ , причем к величине  $\Delta E = E_i + E_k$  может быть применен принцип самокомпенсации, так как в решетке анион симметричен. Получаемая величина 3.73 эВ совпадает с максимумом наведенной полосы, приписываемой  $h^+$  [6]. Разницу в 0.4 эВ между максимумами полос (4.13 и 3.73 эВ) нельзя отнести на счет  $p$ - $p$ -гибридизации. Допуская генерирование ФЦ  $\text{Li}_2^+-\text{JO}_2^-$  энергетическое положение  $e^-$  в анионе следует рассматривать как промежуточное между 3.73 и 4.467 эВ, где последняя величина — энергетическое положение  $e^-$  в центре  $\text{J}-\text{O}$  ( $E_c(\text{J}^0)+E_c(\text{O}^0)$ ).

В ФЦ  $\text{Li}_2\text{O}$  электронная плотность распределена между  $p$ -состояниями, тогда величина  $E_k$  должна быть меньше в сравнении с таковой в ФЦ  $\text{Li}_2^+\text{O}$ . Более высокая степень экранирования зарядов ядер позволят в предварительной оценке  $E_t$  не учитывать  $E_k$ . Полу-

чаемая величина 2.667 эВ на 0.028 эВ меньше известного энергетического максимума [6]. Электронейтральность ФП допускает его слабую связь с анионом. В случае симметрии ФП и равномерного распределения в нем электронной плотности  $E_t$  может быть представлена как  $E_c(\text{Li}^0) + E_c(\text{O}^0) + E_i$ , что без учета  $E_k$  составляет 2.107 эВ и на 0.006 эВ больше энергетического положения максимума другой известной полосы [6], кинетика которой совпадает с кинетикой полосы с максимумом около 3.64 эВ.

В варианте симметричного расположения  $\text{O}^0$  в ФП  $\text{Li}_3^+\text{O}$  его  $E_t$  определяется как  $E_t(\text{Li}_3^+) + 0.5E_c(\text{O}^0) + E_i$ , что составляет 2.43 эВ. В этой спектральной области наведенных полос не наблюдалось. По модели ФП  $\text{Li}_2^+-\text{O}-\text{Li}^+$  энергетическое положение электронных состояний промежуточное между таковым для центров  $\text{Li}_2^+\text{O}$  и  $\text{LiO}$ , где  $E_i$  для последнего составляет 0.5 от  $E_i$  для первого. Величина  $E_t(\text{LiO}) = 2.16$  эВ, тогда  $E_t(\text{Li}_3^+\text{O}) = 2.69$  эВ.

Оценка  $E_t(\text{Li}_3\text{O})$  зависит от его конфигурации: при центральном расположении  $\text{O}^0$  в равностороннем треугольнике из атомов в вершинах величина  $E_t$  оценивается как  $E_t(\text{Li}_3) + 0.33E_c(\text{O}^0) + E_i$ , что составляет 1.57 эВ. По линейной модели ФП  $E_t$  оценивается как 2.155 эВ. В этих оценках  $E_k$  не учитывается вследствие относительно высокой электронной плотности в ФП. В анизотропной матрице реальное значение  $E_t$  промежуточное между полученными величинами, что совпадает с максимумом наведенной асимметричной полосы 1.86–1.93 эВ [6]. Этот результат означает, что  $E_t$  может вычисляться как  $E_t(\text{Li}_3) + 0.5E_c(\text{O}^0) + E_i$ , т.е. электронная плотность смещена к атомам лития. В сравнении с бинарными ФП рост электронной плотности в ФП  $\text{Li}_3\text{O}$  нельзя отнести за счет его взаимодействия с анионом. По предлагаемой структуре НК такая ситуация возможна для парного ФП в окружении комплексов  $\text{J}_5\text{O}_5^-$ , когда электронная плотность смещена к O в окружении молекулярных ионов  $\text{Li}_3^+$ . По аналогии с фотолитическим процессом в  $\text{AgJ}$  можно допустить, что локализация возбуждения сопровождается генерированием парных, симметрично расположенных ФП.

Таким образом, рост НК в  $\alpha\text{-LiIO}_3$  непротиворечиво описывается как агрегация селективно возбужденных молекулярных ФП смешанного состава. Новая фаза, образующаяся в областях биографических структурных дефектов, будет обладать иным типом электропроводности (в частности,  $n$ -типом, по величине зависящим от внешних воздействий).

Авторы благодарны Е.В. Чарной за полезное обсуждение и поддержку работы.

#### Список литературы

- [1] Иодат лития / Под ред. С.В. Богданова. Новосибирск: Наука, 1980. 143 с.
- [2] Исаенко Л.И. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 2. С. 348.
- [3] Резников В.А. и др. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 6. С. 1485, 1552.
- [4] Картужанский А.Л. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 140.
- [5] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 366 с.
- [6] Головей А.Д. Автореф. канд. дис. Кемерово, 1992, 24 с.

- [7] Блох О.Г. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 2. С. 430.  
[8] Костицкий С.М. // Автометрия. 1988. № 5. С. 12.  
[9] Резников В.А., Струц А.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 6. С. 81.  
[10] Волл В.А., Струц А.В. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 7. С. 24.  
[11] Свойства неорганических соединений / Под ред. А.И. Ефимова и др. Л.: Химия, 1983. 392 с.  
[12] Сигарев С.Е. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 1055.  
[13] Есеев Б.С. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1543.  
[14] Сапрыкин А.Е., Сузушин Ю.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 4. С. 687.

03;04;07  
© 1994 г.

Журнал технической физики, т. 64, в. 12, 1994

## ЭФФЕКТЫ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ИМПУЛЬСНОГО СВЕТОЭРОЗИОННОГО ФАКЕЛА

*Л.И.Кузнецов*

Институт теплофизики СО РАН,  
630090, Новосибирск, Россия  
(Поступило в Редакцию 16 февраля 1994 г.)

В момент запуска даже стационарного источника наблюдаются неустойчивости, сопровождаемые образованием вихрей и пульсациями давления на присопловой поверхности [1,2]. В работах [3] была описана газодинамическая модель такого истечения и экспериментально показано, как эти пульсации давления зависят от геометрии источника и физических свойств истекающих паров и газа затопленного пространства на примере светоэрозионного факела миллисекундной длительности. В частности, было отмечено, что пульсации давления на присопловой поверхности (облучаемой мишени) связаны с пульсациями плотности газа у этой поверхности.

Для выяснения поведения плотности в околофакельном пространстве в настоящей работе был применен электронно-рентгеновский метод измерения локальной плотности газа [4]. Этот метод был адаптирован для проведения измерений импульсных процессов за счет увеличения тока пучка электронов и апертуры рентгеновского детектора, что позволило обеспечить необходимый уровень сигнала для измерений с временным разрешением около 10 нс. Измерения плотности (концентрации) окружающего газа в околофакельном пространстве проводились на расстоянии 20 мм от оси 20 мм свинцовой мишени в плоскости облучаемой поверхности. Диаметр пятна облучения составлял 7 мм, давление аргона в вакуумной камере  $p_{\infty} = 6.8$  Па, максимальное давление в пятне облучения  $p_0 = 16$  кПа при плотности потока лазерного излучения с  $\lambda = 1.06$  мкм  $E/S = 56$  Дж/см<sup>2</sup>. Одновременно с измерением локальной концентрации газа проводились измерения давления на облучаемой мишени с помощью специально разработанного пьезодатчика [5,6].