

## Einfluß von Laserstrahlung auf additiv verfärbte Natriumchlorid-Kristalle

H. KUZMANY und G. J. RITTER

National Physical Research Laboratory, P.O. Box 395,  
Pretoria, South Africa

(Z. Naturforsch. 23 a, 944–945 [1968]; eingegangen am 22. April 1968)

Seit den grundlegenden Arbeiten von POHL und PRZIBRAM über Farbzentren in Kristallen<sup>1,2</sup> wurde dieses Thema immer wieder in der Literatur behandelt. SEITZ<sup>3,4</sup> gab als erster zusammenfassende Darstellungen über die Deutung der verschiedenen Farbzentren. AMELINCKX verwendete additiv verfärbte Kristalle, insbesondere Na in NaCl, zur Untersuchung von Versetzungsstrukturen<sup>5,6</sup>. FRECHETTE und andere Autoren untersuchten die Einwirkung von Laserstrahlen auf transparente Ionenkristalle<sup>7,8</sup>.

Wir wollen über Beobachtungen berichten, die auf eine vollständige oder teilweise Neuverteilung von kolloidalen Ausscheidungen in additiv verfärbten NaCl-Kristallen hinweisen, wenn dieses Material mit gepulstem Rubinlaserlicht bestrahlt wird.

Als Ausgangsmaterial dienen NaCl-Kristalle der Firma Harshaw, die nach der additiven Methode blau verfärbt wurden. Von den gefärbten Kristallen wurden kleine, in ihrer Farbe möglichst homogene Probestücke, deren Größe etwa  $2 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$  betrug, abgespalten. Die Bestrahlung erfolgte immer entlang der längsten Achse der Proben. Als Lichtquelle diente ein Technical Research Group 104 Riesenimpuls-Lasergerät mit 6 MW Spitzenleistung in 80 nsec. Die Lichtimpulse wurden durch ein modifiziertes Metallmikroskop auf die Probenoberfläche fokussiert, wodurch dort eine Leistungsdichte von  $10^8 \text{ W/cm}^2$  auftrat. Zur Untersuchung der durch den Laserstrahl hervorgerufenen Änderungen wurden sowohl Beobachtungen im Auflicht-, Durchlicht- und Ultramikroskop als auch Messungen der Transmission im sichtbaren Bereich vorgenommen.

Am Eintrittspunkt des Laserstrahles in den Kristall war ein Verdampfungskrater, wie er für Metalle oder andere stark absorbierende Stoffe typisch ist<sup>9,10</sup>, deutlich ausgebildet. Der Weg des Laserstrahles war zunächst durch eine leichte Trübung und weiter im Kristallinneren durch eine Dunkelung gekennzeichnet. Abb. 1\* zeigt den obersten Teil des Weges im Durchlichtmikroskop. Die Versetzungen sind als dunkles Netz deutlich zu erkennen. Die Beobachtungen am Ultramikroskop konnten durch die Verwendung eines schmalen Lichtspaltes und eines geeigneten Kondensorsystems am unzerstörten Kristall vorgenommen werden. Der

Weg des Laserstrahles war hier noch viel deutlicher und in manchen Fällen bis zu 10 mm Tiefe zu verfolgen, wobei er in seinem oberen Teil wesentlich heller und in seinem unteren Teil wesentlich dunkler als der durch die kolloidalen Streuzentren aufgehellte Untergrund erschien. Abb. 2 zeigt dies für zwei verschiedene Abstände von der Oberfläche. Es ist bemerkenswert, daß hier die Aufhellungen gerade an den komplimentären Stellen auftreten wie im Durchlichtbild. Der Laserstrahlweg an der Einstrahlstelle und die Versetzungen sind hell, während sie in Abb. 1 dunkel sind. Die strahlenartige Struktur in Abb. 2 a könnte durch die Modenstruktur des Laserstrahles oder auch durch die Oberflächenbeschaffenheit an der Einstrahlstelle verursacht werden.

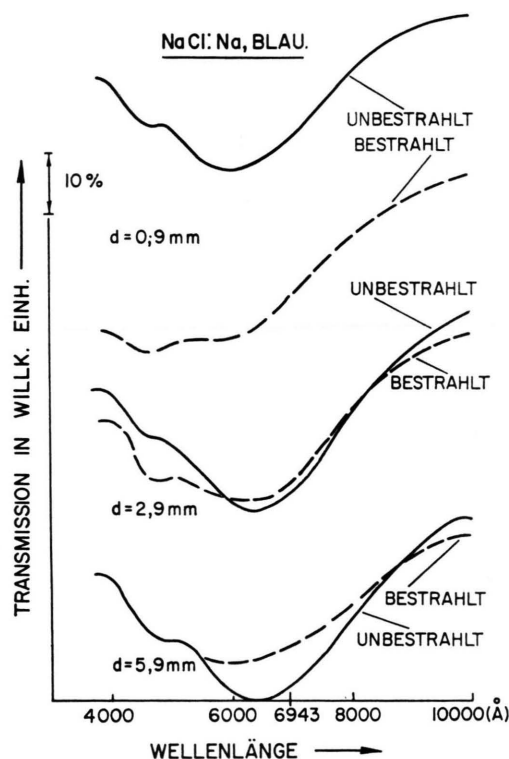


Abb. 3. Änderung der Transmission von dekoriertem NaCl nach intensiver Laserbestrahlung in verschiedener Entfernung von der Oberfläche.

Abb. 3 zeigt das Raumtemperatur-Transmissionspektrum an 3 verschiedenen Stellen entlang des Laserstrahlweges, gemessen mit einem Beckman DK-1-

<sup>1</sup> R. W. POHL, Physik. Z. 39, 36 [1938].

<sup>2</sup> K. PRZIBRAM, Irradiation Colours and Luminescence, Pergamon, London 1956.

<sup>3</sup> F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. 18, 384 [1946].

<sup>4</sup> F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. 26, 7 [1954].

<sup>5</sup> S. AMELINCKX, Phil. Mag. 8, 269 [1956].

<sup>6</sup> S. AMELINCKX, The Direct Observation of Dislocations, Academic Press, New York, London 1964.

<sup>7</sup> V. D. FRECHETTE and C. CLINE, in: Interaction of Radiation with Solids, Plenum Press, New York 1967, p. 251.

<sup>8</sup> G. R. GIULIANO, Appl. Phys. 5, 137 [1964].

<sup>9</sup> S. PANZER, Z. angew. Math. Phys. 16, 138 [1965].

<sup>10</sup> J. MURPHY and G. J. RITTER, Appl. Phys. 9, 272 [1966].

\* Abb. 1, 2 und 4 auf Tafel S. 944 a.



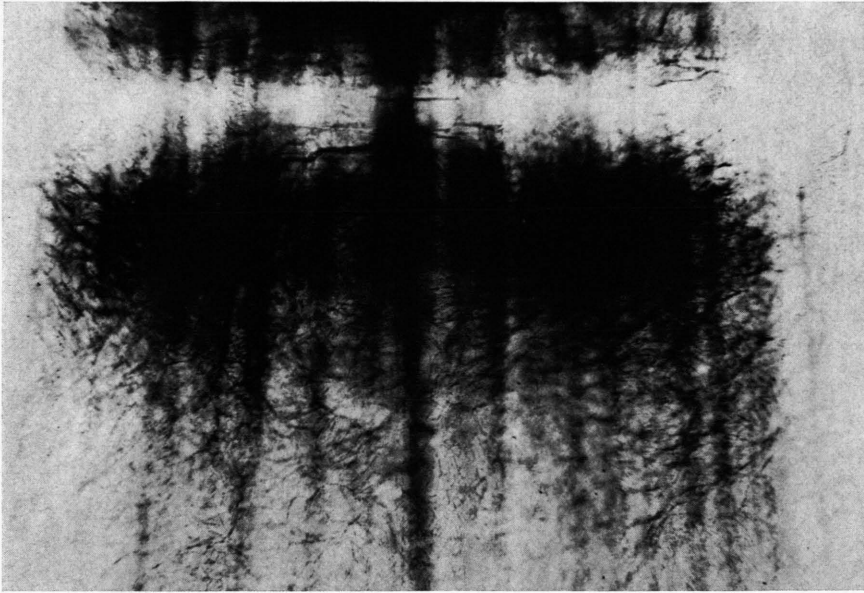


Abb. 1. Durchlichtmikrophotographie des Laserstrahlweges kurz nach seinem Eintreten in den Kristall ( $25 \times 8$ ).

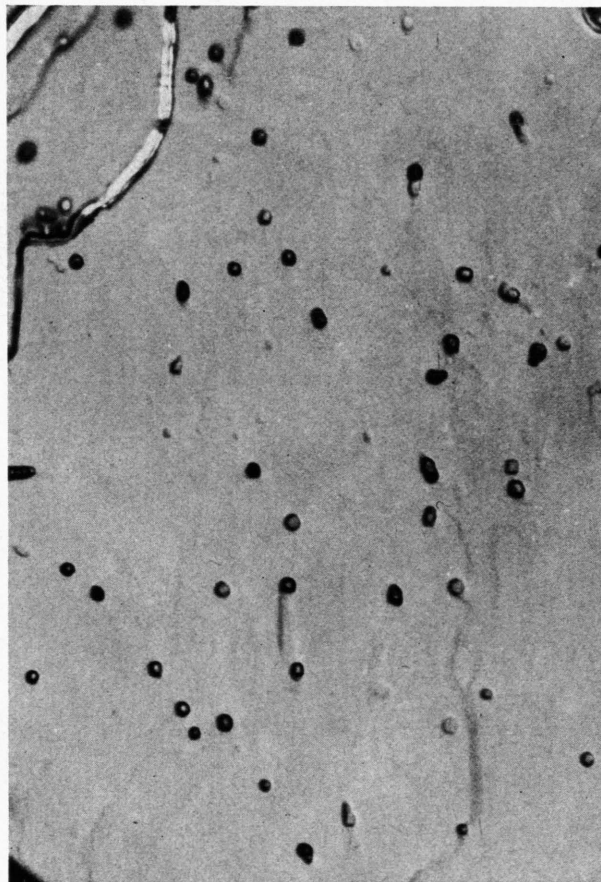


Abb. 4. Spaltfläche von dekoriertem NaCl nach intensiver Laserbestrahlung (Auflichtmikroskop  $40 \times 15$ ).

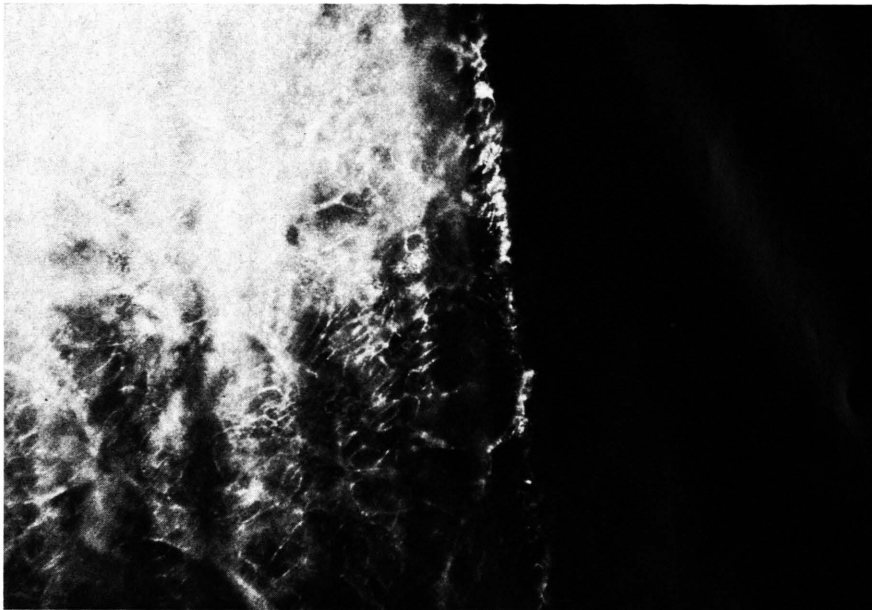


Abb. 2 a.

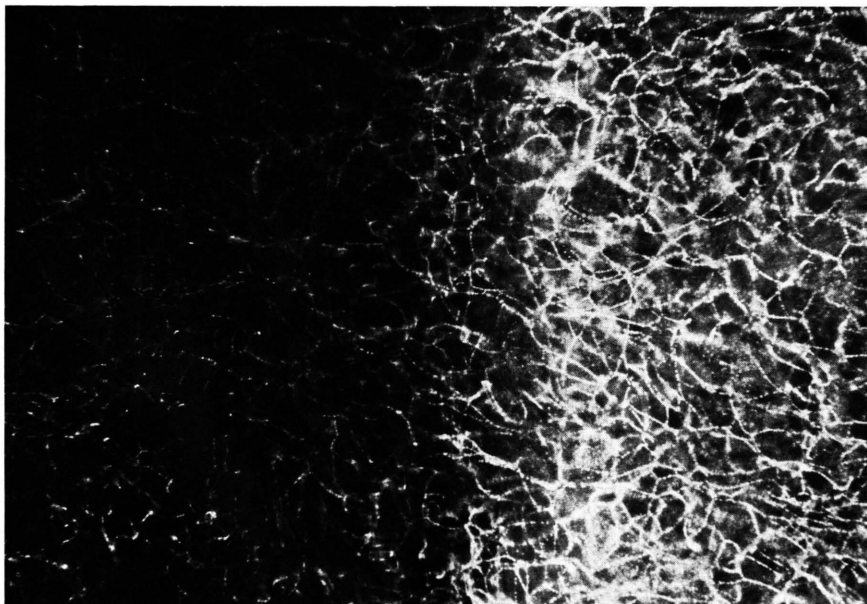


Abb. 2 b.

Abb. 2. Weg des Laserstrahles in dekoriertem NaCl a) gleich nach dem Eintreten in den Kristall, b) in 4 mm Distanz von der Oberfläche (Ultramikroskop  $25 \times 15$ ).

Spektrophotometer. Die Meßfläche betrug nur  $0,8 \text{ mm}^2$ . Im Vergleich dazu ist das Spektrum derselben Stelle vor der Bestrahlung in ausgezogener Kurve gezeichnet. Das Absorptionsband mit dem Maximum bei  $6300 \text{ \AA}$  entspricht nach der MIE-SAVOSTIANOVA-Theorie<sup>11, 12</sup> einer Kolloidgröße von etwa  $60 \text{ m}\mu$ , während bei  $4600 \text{ \AA}$  die F-Zentrumbande deutlich ausgeprägt ist. Die Laserbestrahlung führt kurz nach ihrem Eintreten in den Kristall zu einer starken Herabsetzung der Transmission, die auf der kurzwelligen Seite des Spektrums besonders stark ausgeprägt und auch nach  $3 \text{ mm}$  noch deutlich zu erkennen ist. In diesem Abstand von der Oberfläche liegt die Transmission im Kolloidband der bestrahlten Proben jedoch schon über der der unbestrahlten. Nach  $6 \text{ mm}$  ist die Transmissionszunahme, besonders in der Umgebung der Laserlinie bei  $6943 \text{ \AA}$ , noch stärker ausgeprägt, das Kolloidbandmaximum verschiebt sich nach kürzeren Wellenlängen. Diese Verschiebung konnte in manchen Fällen bis in eine Tiefe von  $10 \text{ mm}$  verfolgt werden und verlief immer etwa parallel zu den Beobachtungen im Ultramikroskop.

Die Beobachtungen weisen darauf hin, daß durch die Laserstrahlung eine vollständige oder zumindest teilweise Neuverteilung der kolloidalen Teilchen auftritt, wobei im Kristall an ihrer Stelle kleine Hohlräume

bzw. verkleinerte Kolloide zurückbleiben. Im Spektrum nimmt daher die Absorption durch größere Kolloide zu Gunsten der durch kleinere ab. Die „dunklen“ Versetzungslinien in Abb. 1 könnten durch Aneinanderreihung solcher Hohlräume entstehen. Auch die starke Abnahme der Transmission am Beginn des Laserstrahlweges ist nach Abb. 1 gut zu verstehen, da die dichte Ansammlung der Hohlräume als starkes Streuzentrum wirkt.

Ein direkter Nachweis der Hohlräume konnte im Auflichtmikroskop nach Spalten der Kristalle parallel zum Laserstrahlweg gefunden werden. Abb. 4 zeigt ein Bild der Spaltfläche etwa  $0,5 \text{ mm}$  von der Einstrahlstelle entfernt. Es sind deutlich kleine kubische, nach den Kristallachsen orientierte Löcher, deren Größe etwa  $10 \mu^3$  beträgt, zu erkennen. Obwohl die Löcher etwa 100-mal größer sind als die größten Kolloide, so dürften sie dennoch von einigen besonders großen Kolloiden stammen, da sie nur im Laserstrahlweg zu finden sind. Thermische oder chemische Ätzung könnten eine Vergrößerung bewirkt haben. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Spaltfläche mit Replikatechnik zeigen auch das Auftreten von kleineren Hohlräumen.

Eine mehr ins Detail gehende Untersuchung dieser Effekte mit Elektronenmikroskopie und Tieftemperatur-Absorptionsspektroskopie ist in Vorbereitung.

<sup>11</sup> G. MIE, Ann. Phys. (4) **25**, 377 [1908].

<sup>12</sup> M. SAVOSTIANOVA, Z. Phys. **64**, 262 [1930].