

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. Г. ЧЕНЦОВА и Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА

**СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ, ВНЕДРЕННЫХ В РЕШЕТКУ
ДЫМЧАТОГО КВАРЦА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 13 VII 1949)

Явления окрашивания и выцветания дымчатого кварца очень близки к явлениям возбуждения и высвечивания кристаллофосфоров (¹⁻³). Согласно анализам, к сожалению, недостаточно надежным, главными примесями в кварце являются Li, Na, K, Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Mn, Ti, B, входящие в концентрациях порядка 10^{-5} г/г (⁴). За исключением K и Ca, радиусы этих элементов не превышают 1 Å. Мы поставили своей задачей выяснить, в каком состоянии внедрены те из этих примесей, которые при облучении рентгеновскими лучами создают дымчатую окраску, т. е. являются активаторами.

Известно, что при температурах 300° и выше кварц имеет заметную ионную проводимость в направлении оси *c* (⁵) и позволяет вводить извне ионы Li и Na. Последние движутся, по видимому, вдоль структурных каналов кварца, радиус которых равен 1 Å (⁶).

Можно ожидать, что способность кварца окрашиваться в дымчатый цвет может претерпеть изменения после пропускания через него тока. В наших опытах плоско-параллельные кварцевые пластинки (толщиной от 1,5 до 4 мм) зажимались между двумя толстыми пластинками из талька с пропущенными сквозь них железными стерженьками. Для температурной компенсации служили надетые на стерженьки алюминиевые цилиндрики. С обеих сторон на испытуемую пластинку натиранием наносился слой графита, причем, как правило, часть поверхности пластинки оставалась свободной. Это позволяло сравнивать после облучения участки, обработанные и не обработанные током. К графиту прижимались медные пластинки, к которым подводился ток от батареи БАС (400 в). Температура печи (500°) поддерживалась с точностью $\pm 5\%$. Опыты велись всегда на обесцвеченных нагреванием образцах (дымчатая окраска выцветает при температурах ниже 500°).

На рис. 1 кривые 1—5 дают изменение силы тока со временем для электродов площадью около 0,6 см². Кривые относятся к пластинкам, вырезанным из очень темного кристалла волинского мориона. У пластинки, вырезанной перпендикулярно оси *c* (кривая 1), значение силы тока при замыкании достигает нескольких ма, но уже через несколько секунд оно понижается до десятка ма. В течение часа ток падает до 2 ма. В дальнейшем ток продолжает медленно уменьшаться и через несколько часов стабилизируется на 1 ма. У пластинки, вырезанной параллельно оси *c* (кривая 2), максимальное значение тока не превосходит 1 ма. Кривая 3, составленная из ряда различно отмеченных точек, относится к 4 пластинкам возрастающей толщины (от 0,8 до 3,8 мм), вырезанным из того же кристалла перпендикулярно оптической оси. Точки для всех пластинок ложатся на одну кривую, указывая,

что в пределах надежно измеряемых значений тока закон Ома не соблюдается.

Ток пропускался через пластинки в течение 5—10 час., после чего графитовые электроды удалялись, и очищенная пластинка в течение 10—20 час. подвергалась действию рентгеновских лучей (Cu — антикатод, 40—45 кв, 8 ма). Лучи проникали не на всю толщю пластинки. Облучались по очереди обе стороны последней. Во всех случаях на катодной стороне никаких изменений не было замечено, поверхность

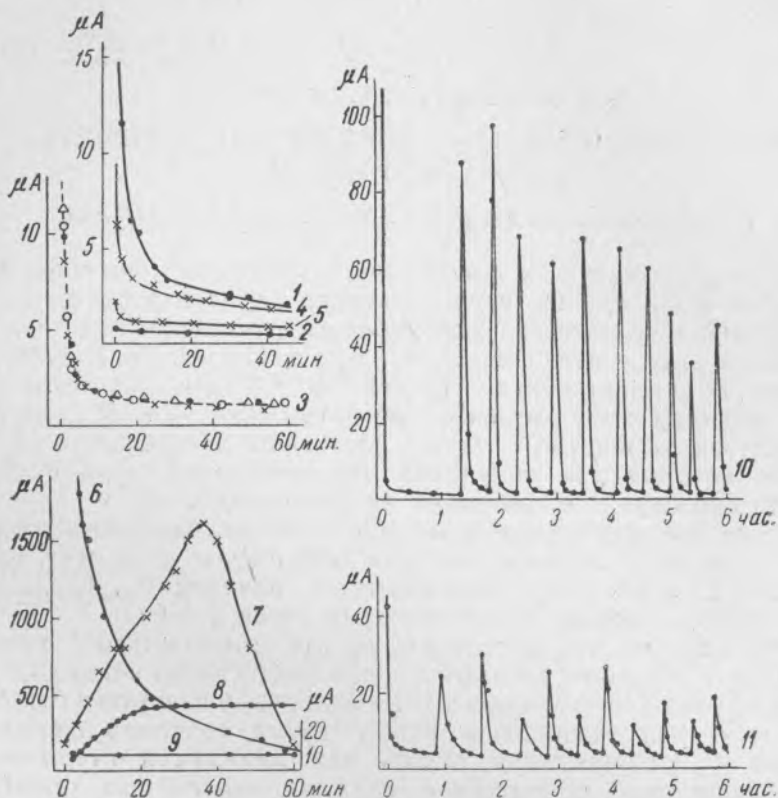


Рис. 1. Изменение силы тока со временем: 1—5 — дымчатый кварц; 6—9 — введение лития; 10—11 — изменение направления тока

пластинки окрашивалась всюду одинаково. Зато на анодной стороне на фоне потемневшего не обработанного током участка всегда отчетливо вырисовывался участок, бывший под графитовым анодом, с тонким рисунком границ последнего. На рис. 2, а изображены две части пластинки, разломанной пополам (после 3 час. пропускания тока). Справа — катодная, слева — анодная сторона. На последней видна часть неокрасившегося участка (бывшая под квадратным электродом), а на первой все равномерно окрашено и следов электрода не видно.

На пластинках, отполированных и облученных с боковых сторон, при рассмотрении их на просвет виден прямоугольный неокрашивающийся слой под анодом (рис. 2, б и фотография, рис. 3, см. вклейку к стр. 312). Толщина такого прианодного слоя в первом приближении растет пропорционально количеству прошедшего электричества. У одной из пластинок (рис. 2, б, пунктир) были отрезаны прилегающие к электродам части и полученные две ($d = 0,4$ мм) тонкие пластинки испытаны на проводимость.

Кривая 4 (рис. 1) прикатодного слоя воспроизводит в меньшем масштабе кривую 1, тогда как кривая 5 прианодного слоя очень

близка к кривой 2 пластинки, вырезанной параллельно оптической оси. Таким образом, неокрашивающийся прианодный слой практически утратил свою ионную проводимость. После облучения эта пластинка своего первоначального вида не изменила; у пластинки из прикатодного слоя вырисовался светлый прямоугольник по форме ее нового графитового анода (рис. 2, *в* и *г*).

Опыты, иллюстрируемые рис. 2, *д* и *е*, убеждают, что движение ионов происходит вдоль структурных каналов кварца. В одном случае (*д*) катод имел форму кружка, анод покрывал всю поверхность пластинки. После облучения анодной стороны на ней вырисовался светлый

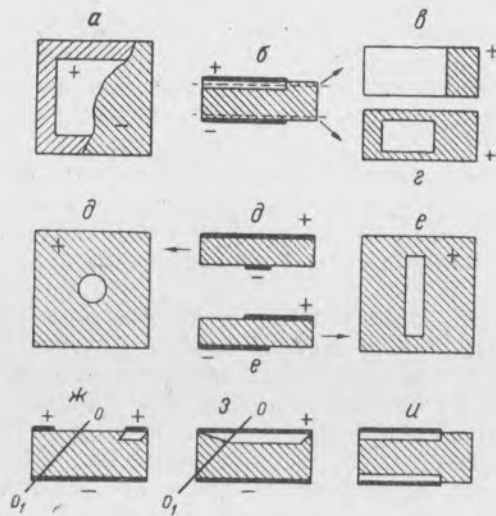


Рис. 2. Светлый слой у анода: *а—е* — пластинка \perp оси *с*; *ж*, *з* — пластинка под углом к оси *с*; *и* — изменение направления тока

кружок, имевший размер и форму катода и расположенный против последнего. В другом случае (*е*) образовалась светлая полоска только у края анода, там, где последний перекрывал противоположный край катода. Далее, взята была пластинка (рис. 2, *ж*), вырезанная наклонно к оптической оси OO_1 . Против сплошного катода нанесены были две графитовые полоски. Светлый слой образовался только под той из них, которая позволяла ионам двигаться к катоду в направлении OO_1 . Боковые стороны этого слоя параллельны OO_1 .

У косо вырезанной пластинки (*з*) со сплошными анодом и катодом обнаружилось новое явление. Под участком анода (слева) образовался светлый клин, указывающий, что ионы двигались здесь в направлениях, отличных от OO_1 , т. е. не по структурным каналам. Составляющая напряженности поля в этих направлениях, очевидно, была достаточно велика, что понятно, ибо почти все падение потенциала должно было приходиться на плохо проводящий прианодный слой (наличие такого падения подтверждается и непосредственными измерениями Я. Першица (7)).

Естественно поэтому ожидать, что легко проникающие в кварц ионы Li^+ имеют заметную подвижность в направлениях, не параллельных оптической оси. В проведенных нами опытах с Li анод имел форму кружка $d = 2$ мм. Он был образован предварительно смоченным в расплавленном $LiNO_3$ толченым кварцем, заполняющим канал, высверленный в кварцевом кубике. Последний зажимался в станочек вместе с образцом; ток подводился по платиновой проволочке. Катодные стороны пластинок сплошь покрывались графитом.

Наблюдаемый в этих условиях ток несравненно больше, чем в отсутствие Li (несмотря на небольшую площадь анода). Это проявляется особенно для пластинок, вырезанных перпендикулярно оптической оси. Ординаты кривых 6—9 (рис. 1) дают измеренную силу тока. Кривая 6 относится к пластинке из темного вольтского мориона, кривая 7 — к такой же пластинке, но с предварительно очищенным анодным слоем. В обоих случаях сила тока порядка 2—3 ма (в течение опыта запас Li быстро расходуется и ток сильно падает). Против анода на катодной стороне образуется небольшое пятно: выходящий наружу Li разъедает кварц. Размеры пятна указывают на движение Li по структурным каналам.

В пластинке, вырезанной так, как пластинки *ж* и *з* рис. 2, сила тока в 3 раза меньше, т. е. она как раз отвечает углу наклона пластинки к оптической оси. В этом случае опыт не дает непосредственных указаний на движение ионов в направлениях, отличных от направления структурных каналов. В том, что такое движение имеется даже в направлении, перпендикулярном к оптической оси, убеждает опыт с соответственно вырезанной пластинкой (рис. 1, 9, шкала ординат — справа). В этом случае сила тока достигает 10 ма, т. е. она в 10 раз больше, чем в отсутствие Li и для анода в $0,6 \text{ см}^2$ (рис. 1, 2).

Введение Li в кварц ничуть не меняет его способности окрашиваться. У дымчатого кварца интенсивность окраски одинакова и там, где Li^+ проходил, и там, где он не вводился, а природный, не окрашивающийся кварц не приобретает этой способности и после введения в него лития. Отсюда следует, во-первых, что Li не относится к числу активаторов для дымчатой окраски. Во-вторых, сохранение кварцем прежней способности окрашиваться после прохождения лития указывает, что его катионы движутся по каналам, переходя из одного в другой, в обход встречающихся им по пути ионов примесей — активаторов, имеющих значительно меньшую подвижность*.

Кривые 10 и 11 рис. 1 дают картину изменения силы тока при переменах его направления. Для образцов дымчатого кварца характерны узкие, высокие пики, постепенно уменьшающиеся (кривая 10) с максимумами порядка десятка ма. Эти пики приходится отнести за счет остающихся, но постепенно покидающих пластинку подвижных ионов (скорее всего Li^+). У пластинки из бесцветного и не темнеющего при облучении горного хрусталя м. Каменка пики меньше, причем бросается в глаза, что четные пики ниже нечетных.

Облучение пластинки дымчатого кварца сбоку (рис. 2, *и*) показывает, что при коммутации тока около каждого из электродов образуются нетемнеющие слои.

Все описанные и другие наблюдавшиеся нами явления не дают никаких указаний на движение анионов, как это обычно предполагается (?). Двигутся только катионы.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Е. Веденеева и Л. Г. Ченцова, ДАН, 55, 441 (1947). ² Л. Г. Ченцова и Н. Е. Веденеева, ДАН, 60, 649 (1948). ³ Н. Е. Веденеева, ДАН, 60, 865 (1948). ⁴ E. T. Holden, Am. Miner., 10, 203 (1925); C. S. Hurlbut, *ibid.*, 31, 443 (1946). ⁵ J. Curie, Ann. Chim. et Phys., (6), 18, 203 (1889). ⁶ P. Harris and C. Waring, Journ. Phys. Chem., 41, 1077 (1937); E. Warburg и F. Tegetmeier, Ann. Phys. u. Chem., 35, 455 (1888). ⁷ А. Ф. Иоффе, Изв. Политехн. ин-та, 24 (1915); Я. Першиц, ЖЭТФ, 17, 250 (1947).

* Для среднего расстояния двух ионов примеси в дымчатом кварце по длине структурного канала вычисление дает порядок 10^3 \AA .