

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА и Л. Г. ЧЕНЦОВА

К ПРИРОДЕ АКТИВАТОРОВ В РЕШЕТКЕ КВАРЦА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 15 IX 1952)

Кварц, способный под действием коротковолновой радиации окрашиваться в дымчатый цвет, одновременно является и кристаллофосфором, ибо для него характерны явления термо- и катодо-люминесценции. Последние очень тесно переплетаются с явлениями окрашивания и выцветания⁽¹⁾, которые по совокупности опытных данных должны быть отнесены к электронным процессам, вызванным наличием атомарных примесей в кристаллической решетке^(2, 3). Естественно поэтому поставить вопрос, не входят ли примеси, делающие дымчатый кварц кристаллофосфором, в виде катионов, способных смещаться вдоль структурных каналов кварца под действием электрического поля, как это имеет место в случае красящих центров⁽⁴⁾. Этот вопрос имеет принципиальное значение, поскольку экспериментальный материал, касающийся состояния активаторов в решетке кристаллофосфоров и их взаимодействия с последней, пока еще очень ограничен.

В связи со сказанным нами были произведены опыты по термолюминесценции плоско-параллельных пластинок из дымчатого кварца, в которых образовался после пропускания через них тока прианодный слой, потерявший способность окрашиваться в дымчатый цвет⁽⁴⁾. Пластинки были вырезаны перпендикулярно к оптической оси и после обработки током облучены рентгеновскими лучами. Укрепленная в держателе пластинка вместе с прижатым к ней спаем термодпары вставлялась в горизонтальную трубчатую печь, закрытую стеклами и помещенную в ящике против объектива фотоаппарата. Установка допускает перемещение печи в трех взаимно-перпендикулярных направлениях, что использовалось в целях фокусировки.

Сначала образец фотографировался при комнатной температуре в проходящем свете. Затем печь нагревалась до 450°, и пластинка фотографировалась в собственном свете (экспозиция в 2 часа гарантировала, что вся световая сумма была при этом высвечена).

В первом опыте (см. рис. 1) пластинка была обращена к аппарату стороной, на которую наложен был анод, имевший форму неправильного пятиугольника. На снимке в проходящем свете виден неокрасившийся при облучении прианодный слой, имеющий контуры анода. Прилегающие к аноду участки окрасились в темный цвет. Более удаленные участки пластинки не облучались, так как круглое сечение пучка рентгеновских лучей не покрывало всей площади пластинки.

На втором снимке (рис. 1 б) видно, что люминесцируют только потемневшие участки, прилегающие к анодному слою, тогда как сам анодный слой остается темным.

Во втором опыте испытываемая пластинка фотографировалась сбоку, т. е. в направлении, перпендикулярном к направлению проходившего сквозь нее тока. В верхней части снимка в проходящем свете (рис. 2 а) виден неокрасившийся при облучении, прозрачный анодный слой с расположенным позади него спаем термопары. Нижнюю часть пластинки занимает окрасившийся слой, в который перешли примеси, удаленные электрическим полем из прианодного слоя. Только этот слой и люминесцирует (рис. 2 б), а прианодный остается темным.

Оба опыта дают утвердительный ответ на поставленный вопрос, а именно: активатором люминесценции дымчатого кварца является находящийся в междоузлии (канале) решетки катион, слабо связанный с последней. При смещении такого катиона вдоль структурного канала его способность играть роль активатора не теряется.

Мы констатируем таким образом еще раз глубокий параллелизм свойств красящих центров и центров люминесценции дымчатого кварца. Мы имеем как бы две стороны одного и того же явления. Аналогичную картину дают и красящие центры в щелочных галогенидах⁽⁵⁾.

При рассматривании снимков рис. 1 и 2 видно, что каждый из них является негативным изображением другого: так например, люминесцирующий слой по своей толщине и по рисунку края, обращенного к прианодному слою, в точности воспроизводит окрашивающийся слой. Это показывает, что катионы, создающие люминесцентные свойства дымчатого кварца, имеют ту же подвижность, как катионы, вызывающие его способность окрашиваться. Трудно поэтому думать, что эти катионы различны.

Близкая родственность центров окраски и центров люминесценции позволяет исключить из числа примесей, открываемых спектральным анализом в дымчатом кварце⁽⁶⁻⁸⁾, такие элементы, как Li, Na, Mg, Ca и Al, и оставить в качестве активаторов дымчатой окраски лишь Cu, Mn, Fe и Ti. Из них ионы Mn^{2+} и Fe^{2+} , надо думать, имеют в кварце одинаковую подвижность. Предполагая, что активаторами в исследованном образце являются Mn и Fe, мы попытались оценить их количество, определяя объем V прианодного слоя и заряд Q , перенесенный за время его образования. Последнюю величину можно найти с точностью до 5% по кривой падения тока со временем. В опыте, длившемся 4 часа (при $t = 564^\circ$), $Q = 1,6 \cdot 10^{-2}$. В пересчете на вес Fe^{2+} и Mn^{2+} это дает $4,8 \cdot 10^{-6}$ г. Очищенный объем $V = 1,0 \cdot 0,8 \cdot 0,065 = 0,052$ см³, что соответствует 1,4 г кварца. Отсюда для суммарного содержания Mn и Fe имеем 0,0035%, что очень близко к средней цифре, которую дают анализы.

Такое же процентное содержание получается и для параллельных опытов, проведенных при других температурах в пределах от 504 до 647°. Можно поэтому с достаточной уверенностью считать, что в испытанных пластинках, которые были вырезаны все из одного кристалла, ток создается практически только за счет ионов-активаторов.

Те же опыты позволили оценить энергию связи этих ионов в решетке кварца. Опыты проведены на 6 одинаковых по толщине пластинках с одинаковой равномерной окраской. Каждый раз опыт продолжался 4 часа. В момент включения сила тока достигала 2—10 ма, в течение первой минуты падала до 10—50 μ а, а затем убывала очень медленно. Быстрое начальное падение тока вызывается образованием прианодного слоя, имеющего очень высокое сопротивление. Это осложняет сравнение токов при разных температурах. Мы взяли значение токов спустя 20 мин. после включения и к концу каждого опыта. Мы считали, что в первом случае очищенный слой составляет ничтожную долю толщины пластинок, что делает условия более сравнимыми. Конец опытов взят для контроля, поскольку в этом случае очищенный слой имеет большую толщину и практически все падение потенциала приходится на него.

На рис. 3 значения силы тока нанесены в зависимости от $1/T$. В обоих

случаях точки очень хорошо ложатся на прямые одинакового наклона. Это позволяет использовать полученные данные для подсчета искомой энергии связи E по уравнению $I = Ae^{-E/kT}$.

Подсчет дает $E = 1,27$ эв. Это значение весьма правдоподобно, если принять во внимание, что речь идет о двувалентных ионах и что для одновалентного иона Li^+ в опытах Харриса и Уоринга⁽⁹⁾ найдено $E = 0,78$ эв. Интересно отметить, что найденная нами величина примерно в 2 раза меньше, чем ранее вычисленная нами на основе опытов по выцветанию кварца для электронов прилипания, создающих его дымчатую окраску (2,3 эв).

Прямые на рис. 3 показывают, что энергия связи активаторов не меняется при переходе низкотемпературного β -кварца в высокотемпературный α -кварц при $t = 573^\circ$ (эта температура отмечена на рис. 3 пунктиром). Такой результат понятен, поскольку тепловой эффект $\alpha - \beta$ -превращения ничтожен (0,18 ккал/моль), а константы решеток обеих модификаций мало отличаются друг от друга.

Наблюдая форму очищенного слоя в пластинках, вырезанных наклонно к оптической оси, можно видеть, что в α -кварце движение ионов совершается в направлении его структурных каналов, т. е. вдоль оси c .

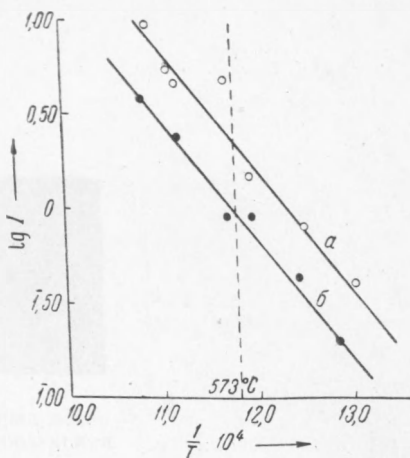


Рис. 3. Изменение силы тока в зависимости от температуры. a — после 20 мин., b — после 4 час. пропускания тока

Поступило
29 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Е. Веденеева, ДАН, 60, 365 (1948). ² Н. Е. Веденеева, Л. Г. Ченцова, ДАН, 55, 441 (1947); Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 7, 159 (1952). ³ Л. Г. Ченцова, Н. Е. Веденеева, ДАН, 60, 649 (1948); Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 7, 159 (1952). ⁴ Л. Г. Ченцова, Н. Е. Веденеева, ДАН, 68, 305 (1949); Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 7, 191 (1952). ⁵ J. Sharma, Phys. Rev., 85, 692 (1952). ⁶ C. S. Hurlbut, Am. Miner., 31, 443 (1946). ⁷ T. G. Kenward, *ibid.*, 20, 392 (1935). ⁸ C. Frondel, *ibid.*, 30, 432 (1945). ⁹ P. Harris, C. Waring, J. Phys. Chem., 41, 1077 (1937).

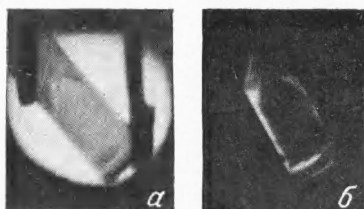


Рис. 1. Пластика кварца после обработки током и облучения со стороны анода. *а* — в проходящем свете, *б* — в свете люминесценции

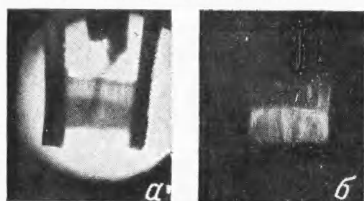


Рис. 2. Пластика кварца после обработки током и облучения с боковой стороны. *а* — в проходящем свете, *б* — в свете люминесценции