

Л. М. ШАМОВСКИЙ

ОБРАЗОВАНИЕ V-ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ИХ АДДИТИВНОМ ОКРАШИВАНИИ В ПАРАХ ГАЛОИДА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 V 1953)

Молво ⁽¹⁾ опубликовал свои наблюдения по аддитивному окрашиванию щелочно-галогидных кристаллов в парах соответствующих галогидов при высоких температурах. При этом в кристалле возникает стехиометрический избыток атомов галоида, и такой кристалл становится дырочным полупроводником. Его добавочная проводимость пропорциональна корню квадратному из давления паров галоида в окружающих кристалл парах и повышается с температурой по экспоненциальному закону. В спектре поглощения кристаллов возникает полоса поглощения, расположенная в ультрафиолетовой области спектра *, с двумя слабо выраженными максимумами. Мы установили, что положение и форма этих полос полностью совпадают с полосой V-центров, возникающей при облучении кристаллов рентгеновскими лучами (см. рис. 1) ⁽²⁾. Кроме того в аддитивно окрашенных кристаллах в длинноволновой части спектра у границы видимой области появляется дополнительная (сравнительно слабая) полоса поглощения. Ее происхождение мы объясняем наличием в кристаллах молекул или атомов галоида, адсорбированных на внутрикристаллических поверхностях.

По максимуму полосы поглощения и ее полуширине Молво определял равновесную концентрацию галоида в кристаллах КВг и КJ. Полученные результаты совпадают с электрохимическими определениями — по ксличеству электричества, потребному для удаления из кристалла стехиометрического избытка галоида **.

На основании этих опытов Молво сделал следующие выводы:

1. Образование стехиометрического избытка галоида в процессе аддитивного окрашивания кристаллов пропорционально парциальному давлению галоида в окружающих кристалл парах и не связано с изменением числа молей в ходе реакции. С повышением температуры равновесная концентрация центров окрашивания возрастает. Рассматривая этот про-

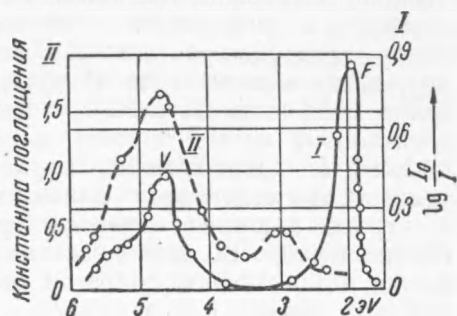


Рис. 1. V и F — центры в кристалле КВг. I — КВг, окрашенный при облучении рентгеновскими лучами ⁽²⁾; II — спектр поглощения КВг, полученный при его нагревании в парах брома ⁽¹⁾

* Исключением является КС₂, для которого в результате нагревания в парах хлора электропроводность не повышается, а в спектре поглощения не возникает новых полос.

** В электрическом поле при повышенных температурах V-центры перемещаются к катоду.

цесс на основе закона действующих масс, Молво сделал вывод о растворении галоида в кристалле в виде молекул.

2. Подвижность галоида в электрическом поле меньше подвижности для F -центров. Ее величина обратно пропорциональна корню квадратно-му из концентрации галоида (в расчете на молекулы).

3. Коэффициент диффузии, вычисленный из термических данных по скорости обесцвечивания кристаллов, содержащих металлический галлий, оказался меньше соответствующей величины, подсчитанной из данных электропроводности. Диффузия осуществляется как в виде атомов, так и в виде молекул. С повышением давления доля молекулярной диффузии становится основной.

В свете современных представлений относительно структурных дефектов в кристаллах и природы центров окрашивания выводы, сделанные Молво из опытов по аддитивному окрашиванию кристаллов, ошибочны и нуждаются в пересмотре. Прежде всего следует отметить, что существование галоида внутри решетки в молекулярной форме неправдоподобно. Такая растворимость возможна лишь вдоль внутренних трещин кристалла. Стехиометрический избыток атомов галоида, образующийся в кристалле при его аддитивном окрашивании в парах галоида, в действительности возникает вследствие стехиометрического недостатка атомов металла. Поэтому в результате аддитивного окрашивания плотность кристалла должна уменьшаться, а не возрастать. Механизм такого окрашивания может быть представлен в следующем виде.

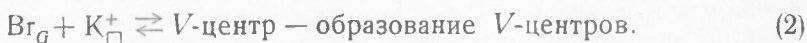
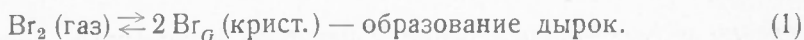
При нагревании кристалла в атмосфере галоида имеет место адсорбция галоида на внешних его гранях и вдоль поверхности внутренних трещин. Электроны, связанные с анионами, расположенными на внешних гранях кристалла, отдают свои электроны адсорбированным атомам галоида, превращая их в ионы. Таким путем в решетке образуются «дырки», представляющие собой атомы галоида в узлах решетки. «Дырки» могут диффундировать внутрь решетки путем последовательного обмена электронами между анионом и соседним с ним атомом галоида. Пока «дырки» не локализованы, они перемещаются внутри заполненной зоны туннельным механизмом со скоростью, близкой к скорости движения электронов в зоне проводимости кристалла. В процессе аддитивного окрашивания скорость проникновения «дырок» внутрь кристалла ограничивается возникающим при этом градиентом потенциала (кристалл относительно поверхности заряжается положительно) *. При достаточно высоких температурах под влиянием этого поля катионы получают возможность диффундировать из внутренних частей кристалла на его поверхность. Здесь они вместе с адсорбированными анионами образуют новые кристаллические поверхности. Измерения подвижности атомов галоида («дырок») в процессе аддитивного окрашивания кристалла не имеют самостоятельного значения, поскольку она ограничивается подвижностью катионов и концентрацией структурных дефектов (через посредство которых катионы мигрируют), а также упомянутой выше величиной градиента потенциала.

Образование «дырок» в процессе аддитивного окрашивания осуществляется по бимолекулярному закону, поскольку из каждой молекулы галоида, адсорбированной в виде атомов на поверхности кристалла, образуются в кристалле две «дырки». Однако для оценки равновесия между кристаллом и газом мы должны учитывать, что внутри кристалла значительная часть галоидных дырок будет ассоциирована с вакантными катионными узлами с образованием V -центров **.образова-

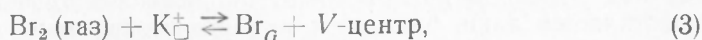
* Величина градиента потенциала определяется относительной подвижностью «дырок» и катионов.

** Вакантные катионные узлы возникают в щелочно-галоидных кристаллах независимо от аддитивного окрашивания. Повидимому, в процессе аддитивного окрашивания новые вакантные узлы не образуются.

ние V -центров также осуществляется по бимолекулярному закону, но имеет противоположное (по сравнению с образованием «дырок») направление. Таким образом, минуя промежуточные стадии, мы можем записать процесс аддитивного окрашивания в виде двух уравнений (на примере KBr):



В итоге мы получаем уравнение:



в котором число молей в ходе реакции остается неизменным*. Если процесс аддитивного окрашивания обратим, тогда, обозначив константу равновесия реакции (3) через K , получим для концентрации V -центров равенство:

$$C_v = K P_{Br_2} \cdot \frac{C_{K_{\square}^+}}{C_{Br_G}}, \quad (4)$$

где $C_{K_{\square}^+}$ и C_{Br_G} представляют собой концентрации вакантных катионных узлов и бромных «дырок», не связанных при данных условиях в V -центры.

Следовательно, при постоянной температуре равновесная концентрация V -центров пропорциональна давлению паров галоида в окружающих кристалл парах. Такой результат находится в согласии с экспериментальными данными Молво. Однако в этом процессе атомы и молекулы галоида в кристалле не растворяются, а возникающая при этом полоса поглощения соответствует не атомам галоида и не молекулам, а V -центрам.

Равновесная концентрация V -центров зависит от соотношения между концентрациями вакантных катионных узлов и бромных «дырок», которые в комбинации друг с другом образуют V -центры.

Учитывая это равновесие (реакция (1)), находим концентрацию «свободных» бромных «дырок» равной:

$$C_{Br_G} = K_1 \sqrt{P_{Br_2}}. \quad (5)$$

Повышение проводимости аддитивно окрашенного кристалла обязано концентрации «дырок» и их подвижности. Как видно из уравнения (5), при постоянной температуре дырочная проводимость должна быть пропорциональна корню квадратному из парциального давления молекул галоида в окружающих кристалл парах. Этот результат совпадает с экспериментальными данными, полученными Молво. С другой стороны, концентрация свободных «дырок» определяется содержанием в кристалле V -центров и степенью их диссоциации. Если константу равновесия для процесса диссоциации V -центров обозначить через $K_2 = \left(\frac{K_1}{K}\right)$, то при $\alpha \ll 1$ концентрация «дырок» будет равна концентрации V -центров, умноженной на степень их диссоциации:

$$C_{Br_G} = C_v \alpha = C_v \sqrt{K_2}. \quad (6)$$

Используя экспериментальные данные Молво, находим уравнения для подсчета равновесной концентрации V -центров:

* Перемещение катионов в процессе аддитивного окрашивания следует рассматривать как независимый процесс.

для КВг $\frac{n_V}{P_{Br_2}} = 1,29 \cdot 10^{22} e^{-27670/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{атм}^{-1}$, или $N_V = 0,92 \cdot P_{Br_2} \cdot e^{-27670/RT}$;

для КJ

$$\frac{n_V}{P_{J_2}} = 1,52 \cdot 10^{21} e^{-18450/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{атм}^{-1}, \text{ или } N_V = 9,6 \cdot 10^{-2} \cdot P_{J_2} \cdot e^{-18450/RT},$$

где n_V и N_V — концентрации V -центров, выраженные, соответственно, в числах V -центров в 1 см^3 кристалла и в молярных долях.

При аддитивном окрашивании F -центры не образуются. V -центры не имеют избыточного электрического заряда и поэтому не могут ускоряться под влиянием приложенного напряжения. Миграция V -центров осуществляется лишь благодаря их термической диссоциации, при которой часть атомов галоида, локализованных на вакантных катионных узлах, освобождается. Это соответствует увеличению дырочной проводимости кристалла. Отсюда следует, что избыточную проводимость кристалла и подвижность центров окрашивания нельзя ставить в непосредственную зависимость от общей концентрации центров окрашивания (V -центров). Что касается атомов галоида, расположенных в узлах решетки*, то в спектре поглощения они никак себя не проявляют, хотя только они и ответственны за дырочную проводимость кристалла.

Изменение подвижности центров окрашивания в зависимости от температуры (вычисленной Молво из данных по изменению проводимости кристалла при постоянной концентрации центров окрашивания) в действительности определяется степенью диссоциации V -центров, от величины которой зависит число свободных «дырок». Поскольку «свободные дырки» не локализованы на дефектах кристаллической решетки, их подвижность можно принять постоянной и независимой от концентрации V -центров.

Молво установил, что с повышением парциального давления галоида в парах увеличивается равновесная концентрация центров окрашивания в кристалле, но их подвижность уменьшается. В действительности же увеличение концентрации галоида в газе сопровождается ростом концентрации «дырок» в кристалле (уравнение (5)). В связи с этим при постоянной температуре уменьшается степень диссоциации V -центров (уравнение (4)), что приводит только к кажущемуся уменьшению их подвижности с ростом концентрации.

Молво определил коэффициент диффузии галоида в KCl и КВг путем измерения скорости обесцвечивания этих кристаллов, предварительно окрашенных небольшими примесями металлического таллия. При этом выяснилось, что значения для коэффициента диффузии, полученные из термических данных, несколько выше величин, подсчитанных из подвижностей центров окрашивания в электрическом поле. Однако сравнивать эти значения по существу невозможно, так как рассматриваемые процессы принципиально различны между собой. Мы показали, что обесцвечивание таллийсодержащих кристаллов происходит в результате диффузии галоида по внутрикристаллическим поверхностям, где имеет место химическое их взаимодействие с таллием. По своей природе этот процесс совершенно отличен от процесса миграции «дырок» в кристалле, который осуществляется электронным механизмом.

Всесоюзный институт
минерального сырья

Поступило
26 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Mollwo, Ann. d. Phys., 29, 394 (1937). ² H. Dorendorf, H. Pick, Z. f. Phys., 128, 166 (1950); J. Alexander, E. Schneider, Nature, 164, 653 (1949); J. Estermann, W. Leivo, O. Stern, Phys. Rev., 75, 627 (1949); F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946); Phys. Rev., 79, 529 (1950).

* Когда они не локализованы, они соответствуют «дыркам» в заполненной зоне.