

Л. М. ШАМОВСКИЙ, Л. И. РЫБАКОВА и М. И. ГОСТЕВА

### МЕХАНИЗМ АДДИТИВНОГО ОКРАШИВАНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

Известно, что спектр поглощения щелочно-галоидных кристаллов, окрашенных в парах щелочных металлов, не зависит от особенностей избранного металла (1). Нами проведена работа, в которой показано, что не только положение и форма  $F$ -полосы, но и предельная концентрация центров окрашивания не изменяется от выбора щелочного металла, если процесс окрашивания производить в насыщенных парах этого металла. На рис. 1 сведены экспериментальные данные по аддитивному окрашиванию хлористого калия в парах калия, натрия, рубидия и цезия. Во всех случаях предельная концентрация  $F$ -центров получается одинаковой:

$$n_F = 3,98 \cdot 10^{23} \cdot e^{-23770/RT} \text{ см}^{-3}, \quad (1)$$

несмотря на существенные различия в упругости насыщенных паров и в величинах ионизационного потенциала этих металлов.

Концентрации  $F$ -центров определялись оптическим методом — по максимуму и полуширине  $F$ -полосы. Некоторое снижение концентрации  $F$ -центров при высоких температурах против величин, вычисленных из уравнения (1), зависит от превращения части  $F$ -центров в коллоидные образования.

Из представленных данных можно сделать заключение, что процесс аддитивного окрашивания кристаллов необратим. Этот вывод был нами проверен экспериментально. Установлено, что после аддитивного окрашивания кристалла в насыщенных парах металла последующее снижение температуры в тех же условиях опыта не приводит к уменьшению первоначальной концентрации  $F$ -центров\*.

Механизм аддитивного окрашивания. В процессе аддитивного окрашивания в кристалл проникают электроны, а из решет-

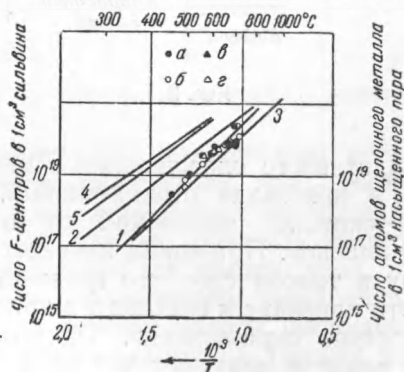


Рис. 1. 1 — предельная концентрация  $F$ -центров в кристаллах сильвина в насыщенных парах щелочных металлов:  $a$  — в парах калия,  $b$  — натрия,  $c$  — рубидия,  $d$  — цезия. Концентрация атомов щелочного металла в насыщенных парах (число атомов в  $1 \text{ см}^3$ ): 2 — калия, 3 — натрия, 4 — цезия, 5 — рубидия

\* Опыты проводились в условиях, при которых процессы не были заторможены. При температурах ниже  $400^\circ$  аддитивное окрашивание в парах металла практически не имеет места из-за малой концентрации и подвижности анионов в кристалле.

ки выносятся соответствующее им количество анионов. Рассмотрим возможность перехода электронов из металла в кристалл, когда они находятся между собой в непосредственном контакте. В обычных условиях (при комнатных температурах) такой переход не имеет места, так как наиболее высокие энергетические уровни электронов в металле расположены значительно ниже зоны проводимости кристалла. При высоких температурах, когда кристалл содержит некоторое количество вакантных анионных узлов, имеющих в решетке эффективный положительный заряд такой переход становится возможным, поскольку работа, связанная с выходом электронов из металла в диэлектрик, понижается на величину энергии термической диссоциации  $F$ -центров ( $E_F$ ) (см. рис. 2). Здесь возможны три случая: 1) Если  $\varphi_0 - \varphi < E_F$ , то все вакантные анионные узлы в решетке будут связывать по электрону с образованием максимальной возможной в данных условиях концентрации  $F$ -центров. 2) Когда  $kT \geq \varphi_0 - \varphi - E_F > 0$ , то окрашивание, хотя и имеет место, но оно неполное. Условие равновесия в данном случае определяется равенством концентрации электронов (достигающих нижней границы зоны проводимости кристалла), образующихся при термической диссоциации  $F$ -центров, и термоэлектронной эмиссии металла, адсорбированного на кристалле. 3) Если  $\varphi_0 - \varphi - E_F \gg kT$ , то кристалл практически не будет окрашиваться. В этих условиях аддитивно окрашенный кристалл обесцвечивается.

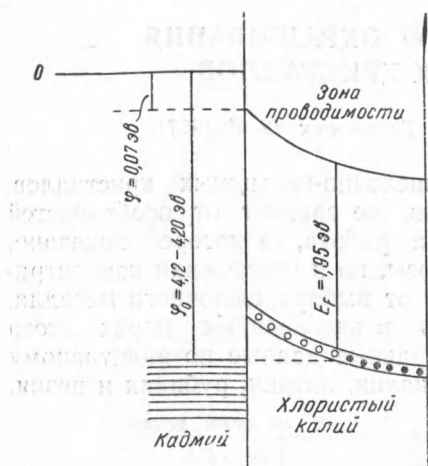


Рис. 2

По мере проникновения электронов из металла в кристалл в процессе его аддитивного окрашивания в металле образуется положительный заряд, а в кристалле отрицательный. Внутри кристалла создается градиент потенциала, зависящий от относительной подвижности электронов и анионов. Потенциал изменяется по логарифмическому закону, и поэтому в тонком слое его градиент достигает значительной величины<sup>(2)</sup>. Это приводит к созданию в кристалле локального поля, которое тормозит процесс окрашивания. Однако под влиянием этого же поля анионы в решетке получают ускорение и перемещаются из кристалла к поверхности адсорбированного металла. Здесь они, взаимодействуя с металлом, образуют новые слои кристалла. Перемещение анионов к периферии снимает заряд с поверхностного слоя и уменьшает градиент потенциала внутри кристалла, что способствует дальнейшему его окрашиванию. Кинетика аддитивного окрашивания, таким образом, ограничивается подвижностью анионов в кристалле. По нашим измерениям, скорость проникновения окрашенного облака в кристалл хлористого калия в контакте с жидким калием оказалась при 700° равной 2,03 мм/час, при 600° 0,87 мм/час и при 500° 0,48 мм/час. При дальнейшем снижении температуры скорость окрашивания резко падает.

Как видно из этих данных, вынос из решетки анионов даже под влиянием высокого градиента потенциала требует большого времени. Этот факт может служить одним из доказательств предположения о наиболее вероятном образовании в таких кристаллах структурных дефектов френкелевского типа. По Шоттки, вакантные узлы возникают в результате выноса ионов из кристалла. Такой процесс при отсутствии ускоряющего поля потребует еще больше времени. Это обстоятельство не могло бы остаться незамеченным хотя бы потому, что электропровод-

ность таких кристаллов в процессе их нагревания менялась бы во времени.

Если постулировать шоттковский тип структурных дефектов, то в процессе аддитивного окрашивания кристалла должны возникать все новые и новые вакантные анионные узлы по числу электронов, проникающих в решетку. При условии необратимости процесса трудно объяснить, почему в насыщенных парах различных щелочных металлов достигается одинаковая концентрация. Более вероятно предположение, что в процессе аддитивного окрашивания новые вакантные анионные узлы сверх равновесной их концентрации не образуются. Скачок потенциала на границе между металлом и кристаллом способствует направленному движению анионов, но не может явиться причиной образования новых структурных дефектов. Замена галоидного иона на электрон в процессе аддитивного окрашивания также не может сколько-нибудь значительно повлиять на равновесную концентрацию структурных дефектов, поскольку энергия образования вакантного анионного узла в кристалле одного порядка с энергией термической диссоциации  $F$ -центров.

Таким образом, мы пришли к выводу, что процесс аддитивного окрашивания, хотя и не является равновесным, но может быть использован для определения равновесной концентрации анионных узлов. Такие условия, как уже упомянуто выше, определяются неравенствами  $\varphi_0 - \varphi < E_d$  или  $\varphi_0 - \varphi - E_F < kT$ . Они действительно соблюдаются при аддитивном окрашивании щелочно-галоидных кристаллов в насыщенных парах щелочных металлов. Тогда уравнение (1) будет соответствовать равновесной концентрации вакантных анионных узлов, образующихся в хлористом калии по френкелевскому механизму. Учитывая бимолекулярный механизм этого процесса, находим свободную энергию образования молекулярного количества анионных узлов:

$$\Delta F_7^0 = 47540 - 6,4 T. \quad (2)$$

Второй член в этом уравнении (взятый с обратным знаком) соответствует изменению энтропии процесса.

Недавно опубликована работа Р. Кайзера (4), измерившего спектр поглощения тонких кристаллических пленок, полученных при одновременной конденсации щелочно-галоидных солей и щелочных металлов (из двух источников). Автор полагал, что ему удалось получить высокую концентрацию  $F$ -центров. В действительности при тех температурах, при которых были проведены опыты, процесс аддитивного окрашивания осуществить невозможно. Установленные Кайзером полосы поглощения принадлежат, повидимому, металлу, адсорбированному на (весьма развитой) поверхности сублимированной соли. Как известно (3), адсорбированные на поверхности кристалла тонкие пленки металла имеют как красную, так и фиолетовую границу фотоэффекта. Как и следует ожидать, положение максимума поглощения для таких пленок не совпадает с положением  $F$ -полосы для кристалла.

Термоэлектронная эмиссия щелочного металла, адсорбированного на кристалле, зависит от величины покрытой части поверхности. Логарифм фототока изменяется линейно с величиной  $\Delta\varphi$ , соответствующей изменению работы выхода электронов с металла в зависимости от его концентрации в адсорбционном слое (3). Поэтому при аддитивном окрашивании в ненасыщенных парах металла предельная концентрация  $F$ -центров будет зависеть не только от наличия в кристалле вакантных анионных узлов (акцепторов электронов), но также от парциального давления металла в окружающих парах и температуры окрашиваемой соли, поскольку от этих факторов зависит концентрация металла в адсорбционном слое.

Действительно, Регенер (5) наблюдал, что предельная концентрация  $F$ -центров в кристаллах при постоянной температуре пропорциональна

давлению атомов щелочного металла. При постоянном давлении паров металла повышение температуры аддитивного окрашивания приводит к уменьшению концентрации  $F$ -центров в кристалле.

Механизм обесцвечивания аддитивно окрашенных кристаллов. Если аддитивно окрашенный кристалл хлористого калия нагревать в насыщенных парах кадмия, то при температуре  $500^\circ$  происходит его полное обесцвечивание. Кадмий, обладая высокой летучестью, легко может быть нанесен на поверхность кристалла. Красная граница фотоэффекта для кадмия (эв) равна  $4,12-4,20 \varphi_0$  (<sup>6</sup>). Она значительно больше величины термической диссоциации  $F$ -центров в кристалле

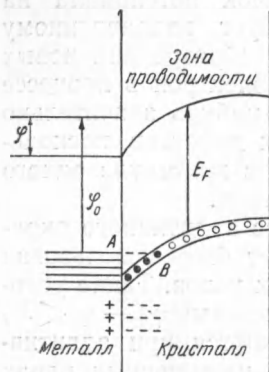


Рис. 3

Механизм обесцвечивания сводится к следующему. При контакте аддитивно окрашенного кристалла с металлическим кадмием электроны, локализованные на вакантных анионных узлах, переходят через зону проводимости кристалла на уровни Ферми металла. В результате кристалл приобретает относительно адсорбированного на поверхности металла положительный заряд, который тормозит дальнейшую миграцию электронов. Под влиянием этой разности потенциалов катионы приобретают направленное движение к периферии кристалла, где они разряжаются и образуют с кадмием амальгаму. Внутри кристалла в тонком слое его устанавливается высокий градиент потенциала, зависящий от относительной подвижности электронов и катионов. Кинетика обесцвечивания ограничивается подвижностью катионов. Зонная схема такого процесса показана на рис. 3. Таким образом, в процессе аддитивного окрашивания в кристалле возникает стехиометрический недостаток анионов, которые заменяются на электроны, а при обесцвечивании из кристалла удаляются введенные электроны и соответствующее им количество катионов. В итоге двух таких последовательных процессов в решетке остаются вакантные анионные и катионные узлы, т. е. возникают структурные дефекты по Шоттки.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья

Поступило  
15 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Rether, Z. f. Phys., **70**, 182 (1931). <sup>2</sup> Н. Мотти, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, 1950. <sup>3</sup> Ж. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, 1936. <sup>4</sup> R. Kaiser, Z. f. Phys., **132**, 482 (1952). <sup>5</sup> Н. Рёгенер, An. d. Phys., **29**, 386 (1937). <sup>6</sup> П. Герлих, Фотоэлементы, их изготовление и свойства, 1948.