

Л. М. ШАМОВСКИЙ и Л. М. РОДИОНОВА

**МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 VIII 1953)

Образование межкристаллических пленок в кристалле связано с условиями его выращивания из расплава. Известно, что всякий реальный кристалл содержит значительное число нарушений в структуре в виде блоков или дислокаций. Мозаичная структура кристаллов проявляется, в частности, в их низкотемпературной (структурно-чувствительной) проводимости, обязанной перемещениям ионов вдоль внутренних поверхностей раздела ⁽¹⁾. Если исходная соль содержит примеси, то последние могут входить в состав кристалла в виде твердого раствора, а также откладываться в виде тонких пленок на внутренней межкристаллической поверхности. Распределение примесей зависит от характера фазовой диаграммы для данной системы, а также от физико-химической особенности внутренних поверхностей раздела и определяется равенством их активностей в составе твердого раствора и в адсорбционном слое. Наименьшую активность имеют добавки, хорошо растворимые в исходной соли. Смеси, образующие между собою твердые растворы в небольших по составу пределах, уже при незначительных добавках приводят в процессе выращивания монокристалла к образованию пленок вдоль поверхности отдельных блоков. Большое влияние на характер распределения примесей оказывают также кинетические условия выращивания кристаллов. Наличие пленок может быть установлено в результате аддитивного окрашивания смешанных кристаллов.

Механизм аддитивного окрашивания щелочногалогидных солей был рассмотрен в работе ⁽²⁾. Для кристаллов, содержащих примеси тяжелых металлов (фосфоры), этот процесс отличается рядом существенных особенностей. Если образцы содержат малые количества примесей солей тяжелых металлов, то введенные в кристалл электроны из катода по методу Арцыбышева ⁽³⁾ приводят к образованию смешанного окрашивания. Здесь, наряду с F -полосой, образуется дополнительная полоса поглощения с максимумом при 285 м (для случая $KCl(Ag)$). Как и в чистых кристаллах скорость окрашивания определяется подвижностью F -центров, зависящей, в свою очередь, от его анионной проводимости и величины приложенного градиента потенциала. Электроны, необходимые для получения дополнительного окрашивания, связанного с наличием примесей тяжелых металлов, доставляются в кристалл посредством F -центров. Они локализируются на более глубоких уровнях и поэтому в электрическом поле остаются неподвижными.

При смене направления тока из кристалла удаляются F -центры, а окрашивание, связанное с примесями тяжелых металлов, остается без изменений. То же самое наблюдается при обесцвечивании кристалла в парах кадмия ⁽²⁾.

По мере увеличения примесей тяжелых металлов в составе кристалла концентрация F -центров уменьшается и, наконец, достигается состояние, при котором они вообще не образуются. Даже при высоких градиентах потенциала, вплоть до пробойных напряжений, такие образцы не окрашиваются. Необходимый для этого минимум добавок зависит от вида фазовой диаграммы, образуемой исходной солью и примесями.

Аддитивное окрашивание кристаллов в парах щелочного металла с малым содержанием активатора по своему механизму и результатам не отличается от его окрашивания из катода под действием электрического тока. Образцы же, содержащие относительно большие количества примесей, в этих условиях, хотя и очень медленно, но все же окрашиваются. В таких кристаллах F -центры не образуются и они, следовательно, не могут способствовать переносу электронов внутрь кристалла. В этом случае в образцах возникают лишь центры окрашивания, которые наблюдались нами и в аддитивно-окрашенном кристалле с малой концентрацией активатора после его обесцвечивания электрическим током или в парах кадмия, когда из образца полностью удалялись F -центры. Для окрашивания образца объемом в 1 см^3 требуются десятки часов, в то время как окрашивание чистого кристалла того же размера завершается в тех же условиях в несколько часов. Процесс окрашивания в первом случае не ускоряется электрическим полем и при смене направления тока образец не обесцвечивается.

Приведенные выше результаты экспериментов показывают, что в кристаллах с относительно высоким содержанием активатора F -центры не устойчивы. В таких кристаллах, кроме того, на уровнях проводимости отсутствуют электроны, которые могли бы ускоряться под влиянием приложенного градиента потенциала.

Кац⁽⁴⁾ предполагал, что по мере увеличения концентрации ионов серебра в фосфоре $\text{NaCl}(\text{Ag})$ F -центры, возникающие при окрашивании рентгеновскими лучами, постепенно заменяются на атомарные центры, которые автор представляет себе в виде нейтральных атомов серебра, расположенных в узлах решетки смешанного кристалла, или в виде электронов, локализованных в вакантных анионных узлах по соседству с ионами серебра. Такое предположение не связано со спецификой данного кристаллофосфора. Замена F -центров на A -центры для любого щелочногалогенидного кристалла, содержащего ионы серебра, зависела бы только от фактической концентрации активатора. В действительности же минимальные добавки примесей, определяющие устойчивость F -центров, меняются для разных фосфоров в широких пределах. Так, для $\text{NaCl}(\text{Ag})$ — системы, характеризующейся полной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии⁽⁶⁾, — при содержании активатора до 5 мол. % (в расплаве при выращивании кристалла) Кац⁽⁴⁾ наблюдал образование F -центров. Мы показали, что для фосфора $\text{KCl}(\text{Ag})$ — эвтектика в фазовой диаграмме⁽⁶⁾ — при добавке в расплав уже 0,5 мол. % AgCl получают образцы, в которых в процессе аддитивного окрашивания F -центры не образуются.

Мы пришли к выводу, что новые центры окрашивания, возникающие в кристаллофосфоре, обязаны локализации электронов в активаторе, расположенном на межкристаллических поверхностях. Этот вывод основан на следующих предположениях.

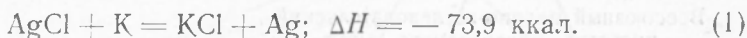
1. Предельная концентрация ионов активатора, образующих новые центры в результате аддитивного окрашивания фосфора, во много раз меньше общего их содержания в данном образце.

Это соотношение меняется в широких пределах для разных объектов в зависимости от характера распределения активатора по узлам решетки и в адсорбционном слое, на поверхности блоков или дислокаций. Такое распределение активатора подтверждается, в частности, опытами Стависа и Зауера⁽⁵⁾, которые показали, что постоянная решетки в смешан-

ных кристаллах $KCl - TlCl$ изменяется в гораздо меньшей степени, чем это следовало бы ожидать для данного состава в случае образования твердых растворов типа замещения. Следовательно только часть ионов таллия, входящих в состав кристалла, замещает ионы калия в узлах решетки. Другая часть (обычно меньшая) находится в каких-то других положениях, в то время еще не выясненных.

2. Как было показано выше, в фосфорах с достаточно большим содержанием активатора электроны в процессе аддитивного окрашивания не могут быть введены в зону проводимости. Они не перемещаются внутри кристалла и, следовательно, для образования нейтральных атомов (серебра и таллия) в узлах решетки отсутствует необходимый источник электронов. По той же причине электроны не могут локализоваться на вакантных анионных узлах даже в том случае, если по соседству с ними находятся ионы активатора. Известно также, что атомы щелочного металла не могут диффундировать внутри решетки (7) и, таким образом, исключается возможность непосредственного их взаимодействия с ионами активатора, расположенными в узлах. Такая миграция возможна лишь по межкуристаллическим поверхностям.

3. Невозможность ускорить процесс аддитивного окрашивания фосфора с относительно высоким содержанием активатора в электрическом поле свидетельствует о том, что окрашивание осуществляется миграцией нейтральных атомов щелочного металла вдоль межкуристаллических поверхностей. Здесь они отдают свои валентные электроны ионам тяжелых металлов по схеме:



Только те ионы тяжелых металлов, которые расположены на поверхности блоков в виде тонкой пленки активатора, могут превращаться в атомы. Они также не могут мигрировать в электрическом поле при обесцвечивании кристалла, поскольку не имеют заряда.

Неустойчивость F -центров в кристалле, имеющем межкуристаллическую пленку активатора, становится понятной, если рассмотреть зонные схемы этой, по существу гетерогенной, системы. Как видно из рис. 1, нижняя граница зоны проводимости для галогенида серебра расположена ниже локальных уровней для электронов, связанных в основном кристалле в виде F -центров. Поэтому при их тесном контакте пленка активатора будет служить местом захвата электронов. Электроны же из атомарных центров (внутри пленки) не могут быть переброшены (термическим путем или под влиянием приложенного напряжения) внутрь решетки основного кристалла. Это приводит к тому, что полоса проводимости основного кристалла не содержит электронов. По этой же причине кристаллы нельзя окрасить по методу Арцыбышева даже при использовании больших градиентов потенциала.

Уровни захвата электронов пленкой активатора зависят от ее состояния. Если примеси активатора невелики, пленка не может обслуживать весь кристалл. Она получается лишь с разрывами и с малой густотой

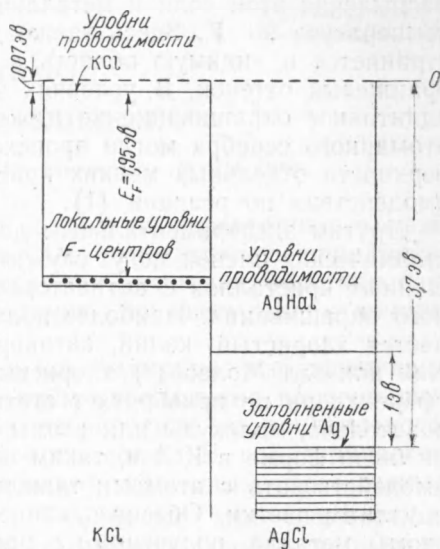


Рис. 1. Энергетическая схема кристалло-фосфора. E_F — энергия термической диссоциации F -центров

сетки. В этом случае в кристалле наряду с атомарными центрами (в пленке) могут существовать также и *F*-центры. Последние при своей миграции в кристалле могут отдавать свои электроны более глубоким уровням локализации электронов на пленке и таким образом способствовать процессу аддитивного окрашивания. Однако, как это было показано выше, такой процесс необратим.

4. Кривая поглощения аддитивно окрашенного $KCl(Ag)$ (максимум при 285 м. μ) вполне аналогичная абсорбционному спектру, который наблюдал Кайзер ⁽⁸⁾ при окрашивании $KCl(Ag)$ путем одновременного распыления этой соли и металлического калия и их конденсации при температуре 90° К. Здесь также длинноволновая часть спектра распространяется в видимую область и образец в толстом слое приобретает оранжевый оттенок. В условиях эксперимента, проведенного Кайзером, аддитивное окрашивание не может быть осуществлено и образование атомарного серебра могло происходить только на весьма развитой поверхности отдельных мелких кристаллов в результате химического взаимодействия по реакции (1).

Другим экспериментальным доказательством существования межкристаллических пленок могут служить наши опыты по обесцвечиванию смешанных кристаллов с активатором после их предварительного аддитивного окрашивания. Наиболее подходящим объектом для этих целей является хлористый калий, активированный солями тяжелых металлов. Как показал Молво ⁽⁹⁾ хлористый калий при его нагревании в атмосфере хлора не приобретает стехиометрического избытка галоида. Следовательно, молекулы или атомы хлора не растворяются в какой бы то ни было форме в KCl и, таким образом, не могут непосредственно взаимодействовать с атомами тяжелых металлов, если бы они находились в узлах решетки. Обесцвечивание возможно только в том случае, если атомы металла, полученные в процессе аддитивного окрашивания, располагаются внутри пленки на межкристаллической поверхности. Тогда хлор, перемещаясь по тем же внутрикристаллическим поверхностям, будет вступать в химическую реакцию, например:



Как и в процессе окрашивания, обесцвечивание не ускоряется электрическим полем и также требует длительного времени *.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья

Поступило
1 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Shapiro, I. Kolthoff, J. Chem. Phys., **15**, 1 (1947). ² Л. М. Шамовский, Л. И. Рыбакова, М. И. Гостева, ДАН, **91**, № 1 (1953). ³ С. А. Арпыбышев, Тр. Физич. ин-та, **1**, в. 3 (1938). ⁴ М. Л. Кац, ЖЭТФ, **23**, вып. 6 (12) (1952). ⁵ O. Stasiw, E. Sauer, Verh. Deutsch. Phys. Ges., **19**, 4 (1938). ⁶ Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, **1**, 603, 607 (1923). ⁷ E. Rexer, Zs. Phys., **70**, 182 (1931). ⁸ R. Kaiser, Zs. Phys., **132**, 495 (1952). ⁹ E. Mollwo, App. Phys., **29**, 394 (1937).

* В статье Л. М. Шамовского, Л. И. Рыбаковой и М. И. Гостевой, помещенной в ДАН, т. 91, № 1, 1953 г., на стр. 68, строка 11-я напечатано см. рис. 2, следует читать см. рис. 3; на стр. 70, строка 28-я напечатано рис. 3, следует читать рис. 2.