

Л. М. ШАМОВСКИЙ, Л. М. РОДИОНОВА, Г. А. СИДОРЕНКО и Ю. Н. ЖВАНКО

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФОРОВ NaCl и KCl,
АКТИВИРОВАННЫХ ХЛОРИСТЫМ СЕРЕБРОМ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 24 VI 1954)

Из анализа процессов аддитивного окрашивания и последующего обесцвечивания был сделан вывод ⁽¹⁾, что щелочногалоидные фосфоры, активированные серебром, имеют микрогетерогенную структуру. Интересно было подтвердить этот вывод непосредственными рентгенографическими исследованиями. Такие данные не зависели бы от степени достоверности в трактовке результатов аддитивного окрашивания и объяснения природы новых полос, возникающих при этом в спектре поглощения кристалла. Для этих целей были синтезированы кристаллофосфоры $KCl(Ag^+)$ с концентрациями активатора от 0,01 до 0,64 мол. % и $NaCl(Ag^+)$ с концентрациями от 0,01 до 1,28 мол. % (в расплаве). Выращивание монокристаллов производилось по методу Киропулоса. Из полученных образцов после их предварительного отжига откалывались пластинки толщиной не более 5 мм. Окончательный отжиг пластинок проводился 18 час. при температуре на 10—15° ниже точки плавления. После этого кристаллы медленно охлаждались в печи до комнатной температуры. Для примера на рис. 1 б и 1 г (на вклейке) приведены лауэграммы $KCl(Ag^+)$ и $NaCl(Ag^+)$ с концентрациями активатора, соответственно, 0,64 и 1,28 мол. % (в расплаве). Для сравнения на рис. 1 а и 1 в даны лауэграммы тех же кристаллов без активатора, выращенных из расплава в аналогичных условиях и отожженных при температуре, близкой к плавлению.

Рентгеносъемка производилась на аппарате УРС-70 с трубкой БСВ-Си при напряжении 40 кв и силе тока 12 ма. Использовалось нефiltroванное излучение. Исследуемые кристаллические пластинки экспонировались в камере Лауэ конструкции Ф. И. Соловьева. Камеры снабжены круглой диафрагмой; первое отверстие имеет диаметр 0,8 мм, второе 1,0 мм. Расстояние от образца до пленки 35,6 мм; время экспозиции 2 часа. Пластинки устанавливались так, чтобы плоскость куба была перпендикулярна падающему рентгеновскому лучу.

Все лауэграммы обнаруживают симметрию, отвечающую оси четвертого порядка, но характер дифракционных пятен изменяется в зависимости от содержания активатора в составе фосфора. По мере увеличения концентрации активатора усиливается расщепление пятен, которые можно объяснить нарушением целостности отражающего кристаллического индивида и делением его на приблизительно одинаково ориентированные блоки. При высоких содержаниях примесей симметрия пятен, характерных для оси [100], несколько нарушается.

Длительный отжиг чистых кристаллов приводит к упорядочению их структуры (рис. 1 а и 1 в). То же самое наблюдается при отжиге смешанных кристаллов типа твердых растворов, у которых вся внесенная

примесь распределяется в узлах решетки и концентрация добавок в точности соответствует изменению параметров решетки. На рис. 1d и 1e приведены лауэграммы смешанного кристалла KJ — KBg до и после отжига. Здесь наблюдают полное упорядочение структуры, несмотря на то, что в исследуемом образце содержится 35 мол. % KBg.

Наши опыты показывают, что исследуемые фосфоры не являются по своей структуре типичными твердыми растворами. При отжиге кристаллофосфоров вблизи температуры их плавления вторичная (блочная) структура не уничтожается и расщепление пятен на лауэграммах не ликвидируется. Очевидно, часть находящегося в них активатора распределяется по поверхности блоков и мешает реорганизации структуры фосфоров при отжиге в более совершенную форму с равномерным распределением примесей. Локальное выделение примесей на поверхностях раздела блоков характерно не только для кристаллофосфоров. Такое же расщепление пятен мы наблюдали на лауэграммах отожженных кристаллов $KCl - CdCl_2$ (0,1 % Cd^{+} в расплаве).

Неравномерное распределение примесей в смешанных кристаллах зависит от характера равновесной фазовой диаграммы между исходной солью и внесенными добавками, а также от условий выращивания из расплава. Приведенные выше примеры отражают три типа фазовых диаграмм. Бинарная система $KCl - AgCl$ образует эвтектику при 70 мол. % $AgCl$ ⁽²⁾ и, следовательно, в твердом состоянии не дает смешанных кристаллов. Такое утверждение, однако, нельзя высказать в категорической форме, так как обычно в таких диаграммах имеются узкие области существования твердых растворов с малыми количествами примесей $AgCl$ в KCl и KCl в $AgCl$. Термографические методы, используемые для построения фазовых диаграмм, не позволяют фиксировать растворы с малыми концентрациями примесей. Рентгенографический фазовый анализ в этих случаях также не может дать однозначных результатов. $NaCl$ и $AgCl$ образуют между собой фазовую диаграмму с полной взаимной растворимостью в твердом состоянии ⁽²⁾, так как ионы натрия и серебра изоморфно замещают друг друга в любых соотношениях. Такое же изоморфное замещение характеризует собою систему $KJ - KBg$ с общим катионом ⁽²⁾. Однако между двумя последними типами твердых растворов имеются и существенные различия. Изоморфная смесь $NaCl$ и $AgCl$ не имеет в фазовой диаграмме температурного минимума, а твердые растворы и равновесные с ними расплавы не совпадают по составу. Кривые солидуса и ликвидуса образуют чечевицу. Напротив, для твердых растворов $KJ - KBg$ в фазовой диаграмме имеется температурный минимум, где составы твердой и жидкой фаз совпадают.

Кристаллы при их выращивании из расплава формируются в неравновесных условиях. Во всех случаях, когда составы твердой и жидкой фаз на изостерме кристаллизации не совпадают между собой, возникают благоприятные условия для локализации примесей на границах раздела между блоками. Это обусловлено тем, что в процессе синтеза монокристалла только часть примесей, находящаяся в расплаве, входит в состав твердой соли. Их коэффициент распределения определяется соотношением между концентрациями на кривых ликвидуса и солидуса. При этом необходимо учесть, что в известных методах выращивания монокристаллов скорость диффузии примесей из слоя жидкости, примыкающей к поверхности твердой фазы, внутрь расплава много меньше скорости кристаллизации. Поэтому на контакте с кристаллом возникает тонкий слой жидкой соли, в которой эти примеси быстро накапливаются, что приводит к периодической их кристаллизации, подобно тому как это имеет место при возникновении колец Лизеганга в вязких коллоидных системах. Для смеси с минимумом в равновесной фазовой диаграмме при совпадении кривых ликвидуса и солидуса составы исходного расплава и полученного из него кристалла одинаковы. Здесь нет условий для накопления примесей

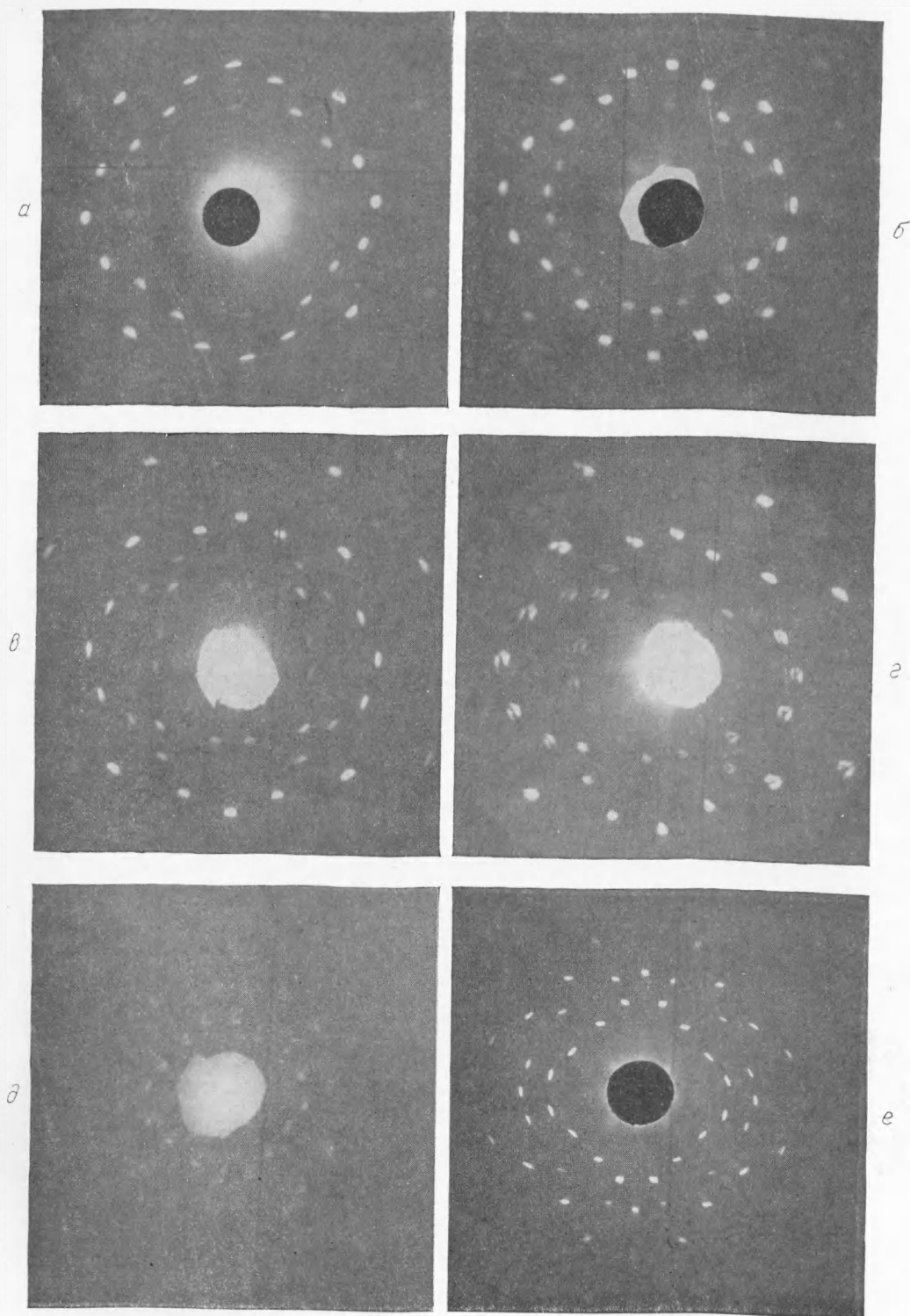


Рис. 1. Лауэграммы. *а* — кристалл KCl, отожженный при 750—760°; *б* — фосфор KCl ($\text{Ag}^{\pm}$) 0,64 мол. %, отожженный при 760°; *в* — кристалл NaCl, отожженный при 780—790°; *г* — фосфор NaCl ($\text{Ag}^{\pm}$) 1,28 мол. %, отожженный при 730°; *д* — смешанный кристалл KJ—KBg до отжига; *е* — смешанный кристалл KJ—KBg после отжига при 640°

и их локализации на поверхности блоков. Мозаичность таких смешанных кристаллов при отжиге ликвидируется.

Неравномерное распределение активатора в кристаллофосфорах проявляется также в рентгенографических исследованиях параметров решетки в зависимости от состава. Так, Стасив и Зауер ⁽³⁾ установили, что примеси таллия в KCl увеличивают параметры решетки смешанного кристалла в гораздо меньшей степени, чем это следует ожидать при изоморфном замещении калия на ионы активатора. Для того же фосфора Кох ⁽⁴⁾ установил, что интенсивность и ширина дополнительных полос поглощения (примыкающих к длинноволновому краю собственного поглощения активируемой соли) изменяется пропорционально концентрации введенного в кристалл активатора. По спектрам поглощения была подсчитана концентрация активатора в фосфоре. Она оказалась в 10 раз меньше концентрации активатора, введенного в расплав. По мнению Поля и Гильша ⁽⁵⁾, коэффициент распределения активатора между кристаллом и расплавом еще меньше и равен 1 : 100. Однако оптический метод оценки концентрации активатора в составе фосфора не совпадает с данными, найденными по фазовой диаграмме для системы KCl — TlCl, KCl и TlCl образуют непрерывный ряд твердых растворов. Коэффициент распределения активатора между расплавом и кристаллом можно определить по кривым ликвидуса и солидуса равновесной фазовой диаграммы ⁽²⁾, из которой следует, что в состав фосфора должно переходить из расплава во всяком случае не менее 65 % активатора. Отсюда можно сделать вывод, что дополнительные полосы поглощения в фосфоре обязаны не всем ионам таллия, входящим в состав смешанного кристалла, а только тем из них, которые находятся на блоках субструктуры *. Ионы же таллия, входящие в состав твердого раствора замещения, в спектре поглощения не обнаруживаются.

Неравномерное распределение примесей в смешанных кристаллах имеет важное значение для оценки гипотезы Коха и Вагнера ⁽⁶⁾ относительно природы структурно-чувствительной проводимости. Эти авторы предполагали, что введение примесей двухвалентных катионов в кристаллы с одновалентными ионами приводит к образованию в решетке неравновесных вакантных катионных узлов, подвижность которых и объясняет повышенную проводимость образца. Эта гипотеза получила широкое распространение в трудах многих исследователей и использовалась ими для определения концентрации структурных дефектов в кристаллах и их подвижности. Установленная нами связь между примесями в кристаллах и их вторичной (блочной) структурой позволяет объяснить те же явления с других позиций. Степень нарушения монокристалличности смешанных кристаллов увеличивается с повышением концентраций примесей и особенно тех из них, которые обладают малой растворимостью в твердой соли или по характеру распределения и типу фазовой диаграммы неравномерно распределяются в кристалле. При этом повышение электропроводности кристаллов можно объяснить, по Шапиро и Кольтгофу ⁽⁷⁾, за счет миграции ионов по межкристаллическим поверхностям. Такие перемещения связаны с меньшими значениями энергии активации, по сравнению с энергией активации для движения ионов внутри решетки посредством структурных дефектов. Здесь также должна существовать определенная количественная зависимость между концентрациями примесей и величиной проводимости. Тот факт, что в смешанных кристаллах KCl — CdCl₂ предельная концентрация F-центров не зависит от концен-

* Известно, что фосфоры могут быть получены не только из расплава, но и при кристаллизации из растворов и даже при простом смешении соли с активатором. Эти факты не противоречат изложенным в настоящей работе выводам, поскольку активатор в этих случаях может легко адсорбироваться на кристаллах с образованием тех же пленок на поверхности.

трации примесей (⁸), не согласуется с гипотезой Коха и Вагнера, но подтверждает высказанные здесь представления.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья

Поступило
23 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Шамовский, Л. Родионова, ДАН, 92, 939 (1953). ² Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., 1, 1923. ³ O. Stasiv, E. Sauer, Verh. d. Deutsch. phys. Ges., 19, 4 (1938). ⁴ W. Koch, Zs. f. Phys., 59, 387 (1930). ⁵ R. Hilsch, R. Pohl, ibid., 48, 384 (1928). ⁶ W. Koch, C. Wagner, Zs. f. phys. Chem., 38, 295 (1937). ⁷ I. Shapiro, I. Kolthoff, J. Chem. Phys., 15, 41 (1947). ⁸ Л. М. Шамовский, М. И. Гостева, ЖФХ, 28, № 7, 1266 (1954).