

Л. М. ШАМОВСКИЙ и Л. М. РОДИОНОВА

МИКРОГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА ФОСФОРОВ
 $KCl(Ag^+)$ и $NaCl(Ag^+)$

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

Щелочногалоидные кристаллы при аддитивном окрашивании в парах щелочного металла приобретают свойства электронных полупроводников. Возникающие при этом F -центры находятся в термическом равновесии с электронами на уровнях проводимости. При окрашивании тех же солей в атмосфере галоида они приобретают свойства «дырочных» полупроводников. В этом случае образуются V -центры⁽¹⁾, которые, в свою очередь, находятся в термическом равновесии с «дырками» в почти заполненной зоне валентных электронов галоида^{(2)*}.

Методика аддитивного окрашивания кристаллофосфоров была использована нами для исследования свойств активатора. Она позволяет изучить характер взаимодействия ионов активатора либо с электронами (при окрашивании в парах щелочного металла), либо с «дырками» (при окрашивании в атмосфере галоида).

Блау⁽³⁾ и Стасив⁽⁴⁾ показали, что при аддитивном окрашивании таллиевых фосфоров в атмосфере щелочного металла кристаллы приобретают коричневый цвет. По мнению этих авторов, окрашивание связано с образованием атомов таллия за счет восстановления ионов, расположенных в узлах решетки фосфора. При последующем нагревании в парах галоида происходит постепенное обесцвечивание образца. Атомы таллия вновь превращаются в ионы, а в спектре поглощения восстанавливаются дополнительные полосы, характерные для примесей активатора. Кристаллы приобретают свои первоначальные свойства люминофоров⁽⁵⁾. Молво⁽⁵⁾ использовал эти представления для оценки коэффициента диффузии атомов или молекул галоида в решетке по результатам измерения скорости обесцвечивания таких кристаллов. Мы пришли к выводу, что при аддитивном окрашивании фосфоров в парах щелочных металлов или под влиянием электрического тока атомы активатора образуются только на межкристаллических поверхностях⁽⁶⁾. Они возникают либо в результате захвата электронов с уровней проводимости кристалла, либо являются продуктом непосредственного химического взаимодействия между ионами активатора и атомами щелочного металла, мигрирующими вдоль внутренних поверхностей по границам блоков. При малых концентрациях активатора окрашивание осуществляется преимущественно электронным механизмом, а при больших его содержаниях — только за счет диффузии атомов щелочного металла по межкристаллическим поверхностям⁽⁶⁾. Ионы же активатора, находящиеся в узлах решетки смешанного кристалла, не являются акцепторами электронов и при аддитивном окрашивании фосфоров не восстанавливаются до атомов.

* Как показал Молво⁽⁵⁾, не все щелочногалоидные соли могут быть окрашены аддитивным методом в атмосфере галоида. В этих случаях V -центры и равновесные с ними «дырки» могут быть получены при рентгенизации кристаллов.

Такая трактовка экспериментальных результатов вызывает необходимость признания двойного характера распределения активатора внутри фосфора — по типу изоморфного замещения с образованием твердых растворов и по поверхности раздела между отдельными блоками с образованием своеобразной микрогетерогенности кристалла. Существование твердых растворов изоморфного замещения для фосфоров доказывается результатами рентгенографического анализа по изменению параметров решетки (7), а также методами термического фазового анализа бинарных систем (8). Подтверждается и второй тип распределения примесей.

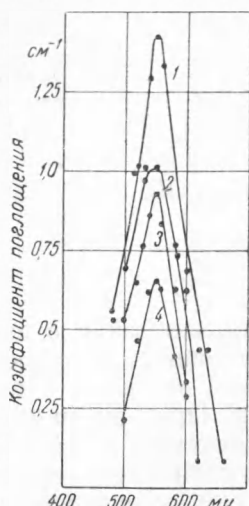


Рис. 1. Кривые поглощения для F -центров в $\text{KCl}(\text{Ag}^+)$ -фосфоре с различными концентрациями Ag^+ : 1 — 0,01 мол.%; 2 — 0,04 мол.%; 3 — 0,06 мол.%; 4 — 0,08 мол. % (в расплаве)

Мы показали (9), что кристаллофосфоры $\text{KCl}(\text{Ag}^+)$ и $\text{NaCl}(\text{Ag}^+)$, синтезированные из расплава, имеют блочную структуру, которая не устраняется при отжиге даже при температуре, близкой к плавлению. Пленки активатора, находящиеся на поверхности раздела блоков субструктуры, препятствуют реорганизации фосфора в совершенный монокристалл. Этот вывод подтверждается рентгенографическими исследованиями: с увеличением концентрации активатора мозаичность кристалла усиливается. Вместе с этим повышается адсорбция света в дополнительных полосах поглощения фосфора, свойственная активатору, адсорбированному на поверхности блоков.

Представляется интересным, помимо рентгенографических исследований, подтвердивших микрогетерогенную структуру, выяснить закономерность в расположении атомов активатора,

возникающего в фосфорах при их окрашивании, а также установить, какое влияние оказывают ионы активатора как акцепторы электронов на устойчивость и предельную концентрацию F -центров.

Максимальная концентрация F -центров, образующихся в щелочно-галогенидных кристаллах при их аддитивном окрашивании в насыщенных парах щелочных металлов, соответствует равновесной концентрации вакантных анионных узлов при заданной температуре (10). В кристаллофосфорах при тех же условиях окрашивания одновременно с F -полосой возникают атомарные центры с характерным для них поглощением в ультрафиолетовой части спектра, а дополнительные полосы, свойственные ионам активатора, уничтожаются. По нашим измерениям, в $\text{KCl}(\text{Ag}^+)$ возникает полоса между 275 и 300 мкм с максимумом поглощения около 285—287 мкм. Для $\text{NaCl}(\text{Ag}^+)$ соответствующая полоса расположена между 275 и 290 мкм, а ее максимум находится около 283 мкм.

По мере увеличения количества активатора в составе фосфора, предельная концентрация F -центров уменьшается, а поглощение, свойственное атомам активатора, увеличивается. На рис. 1 приведены кривые поглощения для F -центров в $\text{KCl}(\text{Ag}^+)$ -фосфоре при различном содержании активатора после окрашивания в насыщенных парах калия при 700°*. Для того чтобы из суммарной окраски выделить полосы,

* Концентрация активатора на рис. 1 дана по содержанию AgCl , внесенного в расплав в процессе выращивания монокристаллов по методу Киропулуса. Аналитическое определение малых примесей AgCl в KCl связано с большими методическими затруднениями. Впрочем, суммарная концентрация ионов серебра в фосфоре не отражала бы характера упомянутого выше двойного распределения активатора в составе решетки и на поверхности блоков.

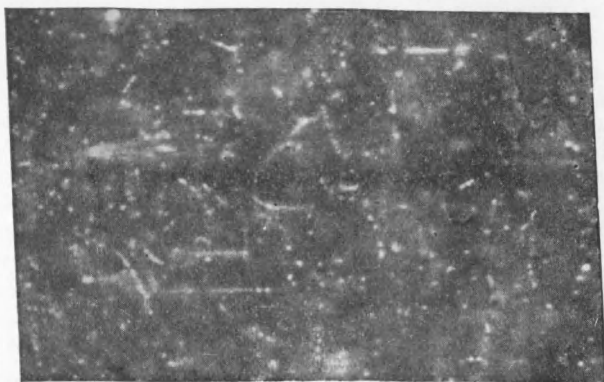


Рис. 2. Ультрамикротография $KCl(Ag^+)$ 0,5 мол. % (в расплаве) после аддитивного окрашивания и последующего обесцвечивания. $\times 960$



Рис. 3. Ультрамикротография KCl с коллоидным типом окрашивания. $\times 960$

К статье Н. А. Галактионовой, стр. 441

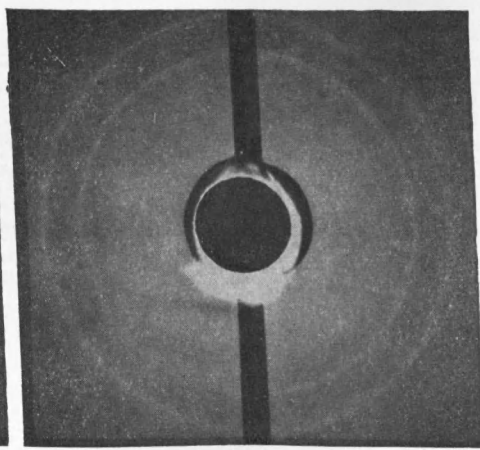
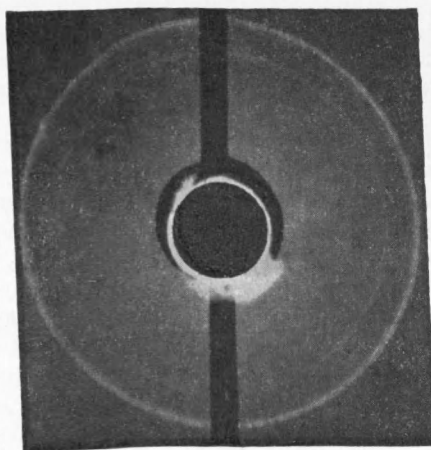


Рис. 2. Рентгенограмма образца сплава $Fe - Ni - Al$. α — до насыщения водородом, β — после насыщения водородом

принадлежащие F -центрам, спектр поглощения каждого образца промерялся дважды: один раз непосредственно после окрашивания образца и второй раз после его обесцвечивания в насыщенных парах кадмия при 500—550°C. При этом, как известно (¹⁰), из кристалла удаляются F -центры, а атомы активатора с более глубокими уровнями локализации электронов остаются без изменения.

Как видно из рис. 1, длина волны, соответствующая максимуму поглощения F -полосы, и форма этой полосы не меняются в присутствии активатора. По известной дисперсионной формуле Смакула (¹¹) были подсчитаны концентрации F -центров. В кристаллах KCl, не имеющих в своем составе активаторов, предельная концентрация F -центров при 700° равна $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (¹⁰). Уже добавка 0,01 мол. % AgCl (в расплав) уменьшает эту концентрацию в 240 раз. При дальнейшем увеличении активатора содержание F -центров в фосфоре продолжает падать и, наконец, окрашивание прекращается. При значительных добавках активатора могут возникать лишь его атомарные центры в результате химического взаимодействия атомов щелочного металла с активатором на внутрикристаллических поверхностях (⁶).

По мере увеличения концентрации активатора в спектре поглощения аддитивно окрашенного KCl (Ag^+)-фосфора, наряду с ультрафиолетовой полосой (максимум $\sim 285 \text{ м}\mu$), появляются дополнительные полосы, которые примыкают к первой со стороны длинноволнового ее края. Такие кристаллы после удаления из них F -центров имеют желтую или рубиново-красную окраску, в зависимости от содержания в них активатора. Под ультрамикроскопом в этих образцах наблюдаются мелкие округлые частицы металла, расположенные в определенном порядке. На рис. 2 приводится такой снимок, сделанный при фокусировке микроскопа внутрь кристалла. При движении тубуса микроскопа металлические цепочки перемещаются в поле зрения. Это свидетельствует о том, что упомянутые частицы находятся в кристалле не в виде изолированных нитей, а распределены по плоскостям субструктуры.

Ультрафиолетовые полосы в аддитивно окрашенных KCl (Ag^+) и NaCl (Ag^+) мы объясняем образованием на поверхности блоков субструктуры тонких пленок металлического серебра. Такой вывод находит подтверждение в исследованиях Гиллео (¹²). Автор наносил на поверхность NaCl тончайшие пленки металлического серебра путем распыления этого металла в вакууме. На таких образцах он определил работу фотоэлектрического перехода электронов с поверхности металла на уровни проводимости кристалла и нашел ее равной 4,3 эв. Величина этой работы в точности соответствует энергии, отвечающей максимуму ультрафиолетовых полос поглощения в KCl (Ag^+) и NaCl (Ag^+) после их окрашивания*.

Коллоидные частицы, которые мы наблюдаем под ультрамикроскопом, являются крупными агрегатами серебра. Они возникают в результате поверхностной миграции из тончайших, невидимых глазом пленок того же металла. Подобную поверхностную миграцию серебра на кварцевой пластинке наблюдал А. Гуменюк (¹³). Миграция металлического серебра через кристаллы бромистого серебра продемонстрирована в работе Берри (¹⁴).

Хотя в чистых щелочногалогенидных кристаллах коллоидный тип окрашивания по своему внешнему виду напоминает структуру ультрамикроскопических частиц серебра в фосфоре (см. рис. 3), однако механизм образования этих частиц в обоих случаях совершенно различен. Как показали Скотт с соавторами и Шаталов (¹⁵),

* Следует иметь в виду, что Гиллео имел дело не с изолированными атомами в решетке, а с тонкими пленками на поверхности кристалла.

агрегация F -центров в коллоидные частицы щелочного металла осуществляется через стадию термической или оптической ионизации центров окрашивания и сопровождается пространственными перемещениями зарядов (ионов и электронов). Такой механизм образования атомарных центров серебра в фосфорах исключается, так как для подобного процесса обязательно потребовался бы внешний источник ультрафиолетового света с длиной волны порядка 285 м μ ; одной лишь термической энергии для подобной ионизации недостаточно. Общее же между характером распределения коллоидных частиц серебра и щелочного металла состоит в том, что те и другие находятся на поверхности блоков субструктуры кристалла. Таким образом, мы приходим к выводу, что пространственное распределение коллоидных частиц серебра в KCl и NaCl, активированных AgCl, отражает первоначальную блочную структуру кристаллов.

По своим свойствам щелочногалоидные фосфоры во многих отношениях напоминают галоидносеребряные соли. В обоих случаях при облучении кристаллов наблюдаются фотоэлектрические явления. Хеджес и Митчелл (¹⁶) показали, что центрами захвата электронов AgBr являются ионы серебра, расположенные на поверхности блоков субмикроскопической структуры кристалла. Ионы же серебра в узлах решетки и в данном случае не являются акцепторами электронов*. Ультрамикроскопические снимки серебряных частиц, выделяющихся при фотолизе AgBr (¹⁶), очень близки по своему виду к микрофотографиям аддитивно окрашенных фосфоров.

В спектре поглощения исследованных нами кристаллофосфоров, помимо полос для тончайших пленок серебра и его агрегатов в виде коллоидных частиц, отсутствуют какие-либо другие полосы, которые можно было бы приписать атомам серебра в узлах или междоузлиях решетки. Поэтому в щелочногалоидных фосфорах, так же как и в галоидносеребряных солях, акцепторами электронов являются только те ионы тяжелых металлов, которые находятся на пограничных поверхностях между блоками.

Авторы благодарят Л. И. Цукерман за проведенные ею микроскопические исследования.

Всесоюзный институт
минерального сырья

Поступило
13 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Шамовский, ДАН, **91**, 229 (1953). ² H. Dorendorf, H. Pick, Z. f. Phys., **128**, 166 (1950). ³ M. Blau, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl., **51**, 401 (1933).
- ⁴ O. Stasiv, Gött. Nachr., **2**, 1 (1936). ⁵ E. Mollwo, Ann. d. Phys., **29**, 394 (1937).
- ⁶ Л. М. Шамовский, Л. М. Родионова, ДАН, **92**, 939 (1953). ⁷ O. Stasiv, E. Sauer, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges., **19**, 4 (1938). ⁸ Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., **1**, 1923. ⁹ Л. Шамовский, Л. Родионова, Г. Сидоренко, Ю. Жванко, ДАН, **93**, № 2 (1954). ¹⁰ Л. Шамовский, Л. Рыбакова, М. Гостева, ДАН, **91**, 67 (1953). ¹¹ A. Smakula, Zs. f. Phys., **59**, 609 (1930). ¹² M. Gilleo, Phys. Rev., **91**, 534 (1953). ¹³ А. Гуменюк, ДАН, **91**, 783 (1953). ¹⁴ Ch. Berry, J. Opt. Soc. Am., **40**, 615 (1950).
- ¹⁵ A. Scott, W. Smith, Phys. Rev., **83**, 982 (1951); F. Theisen, A. Scott, J. Chem. Phys., **20**, 529 (1952); А. Шаталов, ДАН, **92**, 549 (1953). ¹⁶ I. Hedges, I. Mitchell, Phil. Mag., **44**, 223 (1953); **44**, 357 (1953).

* В галоидносеребряных солях блочная структура возникает при деформации кристаллов и может быть уничтожена отжигом при температуре, близкой к температуре плавления этих кристаллов.