

О ЦЕНТРАХ ОКРАСКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ NaCl—AgCl

Д. А. АСАНБАЕВА

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Введение

Вследствие хорошей изоморфности соли NaCl и AgCl образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения вплоть до высоких концентраций активатора.

Свойства (различные) щелочно-галогидных кристаллов, активированных серебром, изучались многими исследователями [1—9, 11—14], но спектры поглощения твердых растворов системы NaCl—AgCl исследованы недостаточно, причем сведения о природе и структуре центров, ответственных за обнаруженные полосы поглощения, разноречивы.

Смакула [1], впервые изучавший спектры поглощения щелочно-галогидных кристаллов с серебром, обнаружил в спектре NaCl—AgCl одну активаторную полосу с максимумом при $210 \text{ м}\mu$ и показал, что коэффициенты поглощения в максимуме полосы пропорциональны концентрации серебра в кристалле. Это показывает, что ионы серебра входят в решетку NaCl в виде ионов, замещающих ионы Na.

По данным Форро [2], полоса при $210 \text{ м}\mu$ в спектре NaCl—AgCl оказалась состоящей из мелких полос с максимумами примерно при 208 и $218 \text{ м}\mu$, а также при низкой температуре обнаружена еще одна слабая полоса с максимумом около $230 \text{ м}\mu$.

Данные Като [3] по исследованию спектров поглощения NaCl—AgCl совпадают с данными Смакулы.

Этцель, Шульман и другие [4] анализировали три полосы поглощения в спектре NaCl—AgCl (2095 \AA , 2170 \AA , 2295 \AA). Они утверждают, что поглощение при 2295 \AA является следствием наличия пары ионов серебра, поглощение же при 2170 \AA явно вызвано не парами, а индивидуальными ионами серебра.

Таким образом в щелочно-галогидных кристаллах, активированных серебром, могут без рентгенизации возникать атомарные центры, наблюдаемые обычно в окрашенных кристаллах.

В щелочно-галогидных кристаллах активированных серебром, галогидная вакансия и расположенный с нею рядом ион серебра действуют в качестве единой ловушки электрона. Энергия ионизации атомов серебра ($7,54 \text{ эв}$) больше, чем у атомов щелочного металла ($\text{Na} — 5,12 \text{ эв}$), поэтому энергия связи электрона в атомарном центре будет больше, чем в обычном F -центре. Отношение атомных радиусов к ионным для серебра значительно меньше, чем для щелочных металлов, поэтому

можно сказать, что электрон в атомарном центре будет теснее связан с ионом серебра, чем с каждым ионом щелочного металла в отдельности, но нельзя отождествить атомарный центр с атомом серебра, так как в атомарном центре энергия связи электрона определяется его энергией взаимодействия не только с ионом серебра, но и с вакантным узлом иона галоида и пятью смежными катионами щелочного металла [8].

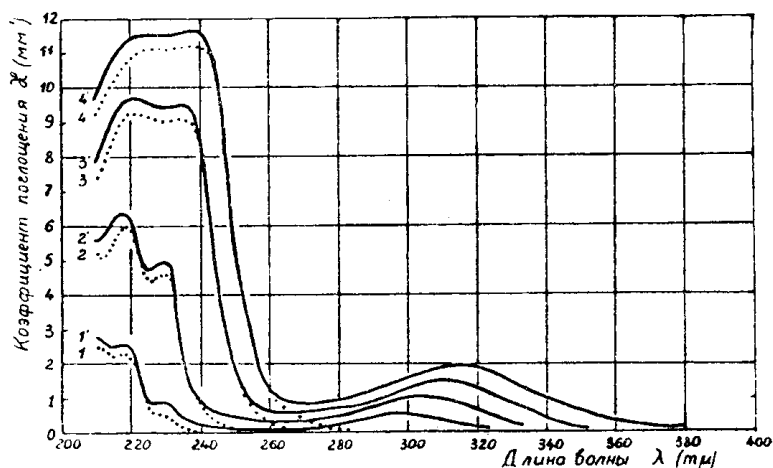


Рис. 1. Спектры поглощения NaCl—AgCl.
 1 — 0,5 мол% AgCl в NaCl, 1' — 0,5 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 2 — 3 мол% AgCl в NaCl, 2' — 3 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 3 — 7 мол% AgCl в NaCl, 3' — 7 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 4 — 15 мол% AgCl в NaCl, 4' — 15 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации.

Во всех известных в литературе исследованиях спектров поглощения системы NaCl—AgCl использовались малые концентрации серебра. Перед нами была поставлена задача исследовать спектры поглощения твердых растворов системы NaCl—AgCl при больших концентрациях серебра до и после облучения рентгеновскими лучами.

Обсуждение результатов эксперимента

Нами был выращен концентрационный ряд монокристаллов NaCl—AgCl с содержанием серебра 0,5; 1; 3; 5; 7; 10; 13 и 15 мол% в расплаве, методом Киропулоса с последующей закалкой. Для кристаллов этого концентрационного ряда были промерены спектры поглощения на спектрофотометре СФ-4. Те же образцы сразу после снятия спектра поглощения облучались рентгеновыми лучами и в одинаковых условиях (56 кв, 8 ма) при комнатной температуре в течение 4 час. с помощью рентгеновской трубки с вольфрамовым антикатодом.

Смакула [5], Шульман [6] и другие в своих ранних работах утверждали, что добавление примеси ионов тяжелых металлов к щелочно-галогидным кристаллам приводит к увеличению концентрации F -центров во всех случаях, предполагая, что возникновение характерной для F -центров окраски вообще обязано наличию концентраций чужеродных примесей.

Кац [7, 8] установил, что концентрация обычных F -центров, возникающих под действием рентгеновых лучей в щелочно-галогидных кристаллах, активированных серебром, уменьшается с увеличением концентрации активатора. Такое мнение подтверждается в работе [9].

Причины понижения предельной концентрации F -центров в щелочно-галогенидных кристаллах при высоких содержаниях примеси. Б. В. Будылин и А. А. Воробьев [10] объясняют следующим образом: ионы примеси, находясь на межблочных поверхностях кристалла, могут локализовать электроны независимо от своей валентности, а при малых концентрациях примеси ее количество на поверхности межблоков сравнительно мало, при этом процент примеси, входящий регулярно в вакантные узлы кристаллической решетки, гораздо больше, которые играют большую роль в создании устойчивых центров захвата.

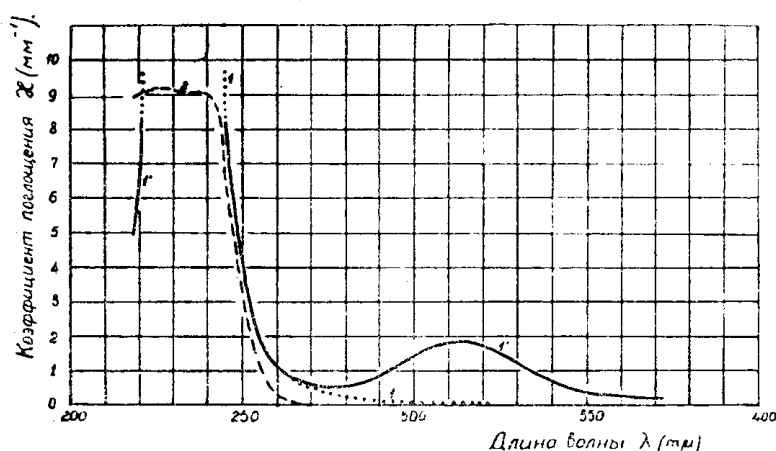


Рис. 2. Влияние отжига на спектры поглощения NaCl—AgCl.
 1 — отожженный 10 мол% AgCl в NaCl, 1' — отожженный 10 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 2 — закаленный 10 мол% AgCl в NaCl.

Распад F -центров происходит наиболее быстро в присутствии активатора, чем в чистом и прогретом кристалле [11].

Халилов и Мамедов [12] получили, что F -полоса значительно ослабляется при 0,05 мол% AgCl в NaCl, при 0,5 мол% полностью исчезает. Так как выращенные нами монокристаллы NaCl—AgCl начинаются с 0,5 мол% AgCl в NaCl, в полученных нами спектрах поглощения (рис. 1) отсутствует F -полоса, а также другие электронные центры (F' , M и др.), присутствующие в спектре окрашенных кристаллов чистого NaCl как до облучения, так и после облучения рентгеновыми лучами во всех составах. При 0,5 мол% AgCl в NaCl (рис. 1, кривая 1) появились полосы с максимумами при 210, 217 μ и мало заметная полоса при 229 μ . С увеличением концентрации серебра полосы при 217 и 229 μ растут быстрее по сравнению с полосой при 210 μ . Особенно наибольший темп роста имеет полоса при 229 μ . При относительно малых концентрациях полоса с максимумом при 210 μ самая интенсивная, но по мере роста концентрации AgCl другие полосы перекрывают ее. Для образцов с концентрацией серебра больше 3 мол% форма полос поглощения сильно искажается и положение коротковолновых полос поглощения становится трудно определяемым, при этом полоса при 229 μ при относительно больших концентрациях серебра становится основной полосой. Судя по поведению этой полосы, можно предположить, что при больших концентрациях серебра ответственными за эту полосу являются коллоидные частицы атомов серебра. К такому предположению приводят следующие экспериментальные данные:

а) темп роста этой полосы с увеличением серебра в NaCl самый высокий по сравнению с остальными полосами. Это, вероятно, связано

с тем, что с увеличением концентрации серебра количество ионов серебра, замещающих ионы Na^+ в регулярном ряде кристаллической решетки (которые ответственны за полосу при $217 \text{ м}\mu$), растет более медленно, чем количество серебра, локализирующегося на межблочных поверхностях и дислокациях;

б) при малых концентрациях серебра в NaCl за эту полосу ответственны пары ионов серебра [4, 13], следовательно, можно предполагать, что при больших концентрациях они укрупняются, превращаясь в коллоидные частицы;

в) положение максимума этой полосы в спектре $\text{NaCl}—\text{AgCl}$ с различной концентрацией серебра смещается от $229 \text{ м}\mu$ до $240 \text{ м}\mu$, что может быть обусловлено различием в размерах коллоидных частиц;

г) Гек [14] наблюдал что эта полоса обесцвечивается лишь в точке плавления кристалла (800°C), что характерно к коллоидным частицам серебра, так как коллоидные частицы натрия исчезли бы при температуре 455°C .

Известно, что при рентгенизации кристаллов $\text{NaCl}—\text{AgCl}$ с малой концентрацией серебра в спектре поглощения возникают дополнительные полосы (А полоса при $235 \text{ м}\mu$, В — 275 , С — 305 , Д — 330 , Е — $410 \text{ м}\mu$), отсутствующие в спектре возбужденного поглощения кристаллов NaCl , которые, очевидно, связаны с центрами захвата, в образовании которых играют существенную роль атомы и ионы серебра.

При больших же концентрациях серебра после рентгенизации кристаллов $\text{NaCl}—\text{AgCl}$ при вышеуказанных условиях появилась только одна очень широкая С-полоса при $305 \text{ м}\mu$, которая растет с увеличением концентрации серебра и смещается в сторону длинных волн. Все те полосы, которые присутствовали в спектре NaCl и AgCl до облучения, растут незначительно после облучения, при этом ширина полос почти не изменяется (рис. 1. кривые $1'$, $2'$, $3'$, $4'$).

Отожженный монокристалл с составом 10 мол % AgCl в NaCl в спектре поглощения имеет полосу с очень большой, выходящей за пределы измерения спектрофотометра СФ-4, плотностью поглощения (рис. 2, кривая 1), тогда как закаленный кристалл того же состава имеет конечную плотность поглощения (рис. 2, кривая 2). При рентгенизации отожженного образца этого состава также появилась одна С-полоса при $305 \text{ м}\mu$ (рис. 2, кривая $1'$).

Как известно, отжиг кристаллов обуславливает скопление примесей на поверхностях блочной структуры и на дислокациях, которые приводят к усилению активаторного поглощения и к расширению ширины полосы. По-видимому, при отжиге происходит сегрегация атомов серебра на дефектных местах решетки кристаллов $\text{NaCl}—\text{AgCl}$.

Выводы

1. На основании ранее известных и наших данных, можно предполагать, что ответственными за полосу при $229 \text{ м}\mu$ в спектре $\text{NaCl}—\text{AgCl}$, при больших концентрациях серебра, являются коллоидные частицы серебра.

2. В твердых растворах системы $\text{NaCl}—\text{AgCl}$, при больших концентрациях серебра электронные центры, такие, как F-, M- и другие, не появляются после рентгенизации, которые присутствуют в окрашенном кристалле чистого NaCl .

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Smakula. Zs. Phys. **45**, 1, 1927.
2. Forro. Zs. Phys. **56**, 534, 1927.
3. M. Kato. Phys. Chem. Rev. Tokyo. **41**, 113, 1943; **41**, 1135, 1943; **44**, 35, 1944.

4. H. W. Etzel, J. H. Schulman, R. J. Ginther and E. W. Claffy. Phys. Rev. **85**, 6, 15, 1952.
 5. A. Smakula. Gött. Nachr. **1**, 55, 1934.
 6. J. H. Schulman. Phys. Chem. **57**, 749, 1953.
 7. М. Л. Кац. ДАН СССР, **85**, 539, 1952.
 8. М. Л. Кац. Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галогидных соединений. Саратов, 1959.
 9. H. W. Etzel and J. H. Schulman. J. Chem. Phys. **22**, 9, 549, 1953.
 10. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры. М. 1962.
 11. И. А. Парфианович, Е. Н. Шуралева. Оптика и спектроскопия. т. **74**, вып. **4**, 1959.
 12. А. Х. Халилов, А. П. Мамедов. Изв. АН Аз. ССР, № **6**, 1963.
 13. А. А. Ребане. Труды института физики и астрономии АН ЭССР. **12**, Татру, 1960.
 14. F. W. Geck. Zs. Naturforsch. **12a**, 7, 562, 1957.
-