

University of Groningen

Recherches sur les centres colores en kci contamined par Sr

Kleefstra, Marcus

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1961

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kleefstra, M. (1961). *Recherches sur les centres colores en kci contamined par Sr*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

In dit proefschrift is een onderzoek ingesteld naar de eigenschappen van kleurcentra die kunnen voorkomen in met Sr verontreinigd KCl.

Eerste gedeelte

In zuivere KCl kristallen treden als roosterfouten op dislocaties en onbezette roosterplaatsen.

In verontreinigd KCl kunnen vreemde ionen voor een klein gedeelte de K^+ of Cl^- ionen vervangen. Ontbrekende K^+ en Cl^- ionen, aangegeven met resp. V_K^- en V_{Cl}^+ , zijn als ladingen in een overigens neutraal diëlectricum op te vatten en oefenen een Coulombaantrekking op elkaar uit. Hierdoor kan paarvorming optreden. Ook Sr^{2+} ionen op K^+ plaatsen, met Sr_K^+ aangegeven zijn als ladingen op te vatten. In tabel I zijn de energieën voor vorming en associatie, en de activeringsenergie voor diffusie van een aantal defecten samengevat.

Voor het aantal onbezette roosterplaatsen in zuiver KCl is voor een eenvoudig model afgeleid dat

$$(n-m)^2/N^2 = A(\nu) \exp(-W/kT) \text{ en } m/(n-m)^2 = 6/N \cdot \exp(W_a/kT).$$

Hierbij zijn er N K roosterplaatsen, N Cl roosterplaatsen, n ontbrekende K ionen, n ontbrekende Cl ionen, terwijl er m paren zijn. W is de energie nodig om 1 kalium en 1 chloor ion uit het binnenste van een perfect KCl rooster te verwijderen en op het oppervlakte plaatsen en W_a is de associatieenergie. $A(\nu)$ geeft de invloed die onbezette roosterplaatsen op de frequenties van de ionentrillingen hebben weer. Mott en Gurney hebben $A(\nu)$ op ~ 64 *geschat*, daarom hebben wij $A(\nu)$ numeriek berekend. Voor een 2 dimensionaal KCl rooster, bestaande uit evengrote afwisselend geladen bollen waarvan de repulsie evenredig is aan de negende macht van de reciproke afstand hebben we gevonden dat $A(\nu) = 0,17$ is.

Men heeft W berekend op ≈ 2 eV; met $A(\nu) = 1$ en $W = 1,9$ eV vinden we voor het aantal onbezette roosterplaatsen $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ bij 600°C ; experimenteel heeft men gevonden dat $W = 2,4$ eV en dat er $1,4 \cdot 10^{17}$ lege roosterplaatsen/ cm^3 zijn bij 600°C . Dit betekent dat $A(\nu)$ van de grootte-orde van 64 moet zijn. We kunnen deze discrepantie alleen toeschrijven aan het feit dat ons model veel te simpel is. (ν en W onafhankelijk van de temperatuur).

Men verwacht, op grond van de gemeten diffusiesnelheden van vacatures, dat bij lagere temperaturen geen ander evenwicht dan dat voor dissociatie kan worden ingesteld en dat bij 20°C

de associatie vrijwel volledig is. Experimenteel is dit bevestigd.

Kleurcentra zijn elektronen of 'holes' die door geladen defecten zijn ingevangen, en aanleiding tot absorptiebanden geven. Uit de hoogte k_m en de halfwaardebreedte H van de absorptieband is met de formule van Smakula het aantal kleurcentra, $n_o f = 1,06 \cdot H \cdot k_m \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$, uit te rekenen; f = oscillatorsterkte die van de orde van grootte van 1 is.

Tweede gedeelte

Al of niet met Sr verontreinigde KCl kristallen werden gekleurd door verhitting in K damp. Om zoveel mogelijk uitsluitend F centra te verkrijgen werden de kristalletjes voor de metingen 2 min. in een oven van 450°C gehouden en dan tot 20°C afgeschrokken. Absorptiespectra werden bij -180°C gemeten met een dubbelmonochromator en een fotomultiplicator. De kristallen konden worden bestraald met gepolariseerd licht; ook spectra konden met gepolariseerd licht worden opgenomen.

De stoichiometrische overmaat K werd bepaald na oplossen van de kristallen in 0,00005 n HCl door pH meting en vergelijking met een ijkoplossing bestaande uit KCl + NaOH.

De hoeveelheid Sr werd met een vlamfotometer bepaald.

De hoeveelheid F centra bleek geen verband te houden met het Sr gehalte.

De oscillatorsterkte van F centra werd gevonden als $f = 0,93 \pm 0,11$ door vergelijken van optisch en chemisch bepaalde aantallen F centra. Bij de omzetting van de F band in de Z_1 band of in de Z_2 band, door resp. bij 20°C en 110°C licht in de F band te stralen, bleek de geïntegreerde absorptie minder dan 10% te veranderen. De oscillatorsterktes van Z_1 en Z_2 centra zijn dan binnen $\pm 20\%$ gelijk aan die van het F centrum.

De Z_1 band werd verkregen door kristallen die Sr en F centra bevatten bij 20°C in de F band te bestralen. Het maximum van de Z_1 band ligt bij 2,10 eV, de halfwaardebreedte is 0,25 eV (bij -180°C).

Uit de snelheid waarmee in het begin van de reactie Z_1 centra werden gevormd bleek dat de verhouding van de invangdoorsneden voor $(V_K Sr_K)$ tot die van $(V_K V_{Cl})$ 0,15 bedraagt; hierbij werd $n(V_K Sr_K) = 20 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ en $n(V_K V_{Cl}) = 7 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ genomen.

In het aantal Z_1 centra treedt na langere bestraling een verzadiging op, bij voldoende hoge aantallen Sr en F centra konden tot $\approx 17 \cdot 10^{16}$ Z_1 centra/cm³ worden gemaakt. Deze verzadiging is te verklaren met een reversibele reactie $F \rightleftharpoons Z_1$ bij bestraling; na bestraling in de Z_1 band verschoof het evenwicht enigszins naar links. De ligging van het evenwicht hebben wij

verklaard door aan te nemen dat in onze kristallen Sr tot $20 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ - atomair gedispergeerd is opgelost en de rest van de SrCl_2 is afgescheiden.

Boven 20°C is de Z_1 band niet stabiel maar ontleden Z_1 centra in Z_2 centra en F centra in de verhouding 3 : 2 met een activeringsenergie van ca. 1,7 eV per Z_1 centrum.

Wij verklaren de reactie $F \rightarrow Z_1$ (onder bestraling) met het schema $V_{\text{Cl}} + (V_{\text{K}}\text{Sr}_{\text{K}}) \rightarrow (\text{Sr}_{\text{K}}V_{\text{K}}V_{\text{Cl}})$, hierbij hebben we aangenomen dat het F centrum, V_{Cl} , na absorptie van een lichtquant zijn electron verliest: als dit electron door een $(\text{Sr}_{\text{K}}V_{\text{K}})$ wordt ingevangen, wordt dit complex geladen en vangt het een V_{Cl}^+ in. Bij optische ionisatie van het Z_1 centrum wordt het elektron endaar mee de V_{Cl}^+ verwijderd, bij thermische splitsing kan ook een $(V_{\text{Cl}}V_{\text{K}})$ complex wegdifunderen, waarbij een Sr_{K} , een Z_2 centrum, ontstaat.

Wordt de Z_1 band langdurig bestraald bij 35°C dan ontstaan Z_4 , R en Z_3 centra. De absorptiebanden van Z_4 en Z_3 centra liggen bij resp. 1,45 en 2,6 eV (bij -180°C).

Bij aanwezigheid van de Z_4 band kan bij -180°C ter plaatse van de Z_1 en de Z_4 band dichroïsme opgewekt worden. Kristallen met Z_4 , M, Z_1 en F centra werden bij -180°C bestraald in de F en in de Z band, met licht dat was gepolariseerd vlg. $[0\bar{1}1]$. Hierbij nam t.p.v. de F en de Z_1 band de absorptie voor $[0\bar{1}1]$ licht af en t.p.v. de M en de Z_4 band toe. Voor $[011]$ licht nam de absorptie t.p.v. de F en Z_1 band toe en t.p.v. de M en Z_4 band af. Dit dichroïsme is geheel analoog aan het dichroïsme dat kan worden opgewekt in kristallen die alleen F en M centra bevatten. Ook vlg. $[001]$ gepolariseerd licht kan een, zij het zwakker, dichroïsme veroorzaken.

Wij vatten een Z_4 centrum op als een M centrum naast een $(\text{Sr}_{\text{K}}V_{\text{K}})$ complex.

Z_2 centra kunnen ontstaan bij thermische ontleding van Z_1 centra of thermisch uit F centra. Het maximum van de Z_2 band ligt bij 1,98 eV, de halfwaardebreedte is 0,30 eV.

De vorming van Z_2 centra door bij 110°C licht in de F band te bestralen verloopt met een slechter rendement dan de vorming van Z_1 centra bij 20°C . Hieruit besluiten wij dat ook bij 110°C , bij bestraling in de F band, eerst Z_1 centra ontstaan, die bij 110°C onmiddellijk ontleden in Z_2 en F centra.

De som van de aantallen Z_1 en Z_2 centra bleek kleiner te zijn dan $20 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$. Hieruit volgt dat bij de vorming van Z_1 en Z_2 centra één soort Sr is betrokken. Deze levert na bestraling Z_1 centra op die bij ontleding gedeeltelijk in Z_2 centra omgezet worden.

Bij bestralen van de Z_2 band ontstaan de Z_1 en de Z_3 band. Het was niet mogelijk met bestralen dichroïsme t.p.v. de Z_2 band te verkrijgen.

De Z_4 band ontstaat bij bestraling in de Z_1 of in de F band. De halfwaardebreedte is ca. 0,12 eV.

Wij stellen ons een Z_1 centrum voor als een F centrum naast een $(Sr_K V_K)$ complex, een Z_4 centrum als een M centrum, $(V_{Cl} V_{Cl})$, naast een $(Sr_K V_K)$ complex en een Z_2 centrum als een Z_1 centrum waaruit een $(V_K V_{Cl})$ paar is afgesplitst. Deze modellen zijn in overeenstemming met de waarnemingen van Pick, Camagni, Friauf c. s. en Compton c. s. aan KCl, maar niet met die van Renaut en De Keyser aan NaCl.