

## 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-галлоидных 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-галлоидных 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 ( $2095 \text{ \AA}$ ,  $2170 \text{ \AA}$ ,  $2295 \text{ \AA}$ ). Они утверждают, что поглощение при  $2295 \text{ \AA}$  является следствием наличия пары ионов серебра, поглощение же при  $2170 \text{ \AA}$  явно вызвано не парами, а индивидуальными ионами серебра.

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

В щелочно-галлоидных кристаллах активированных серебром, галлоидная 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].

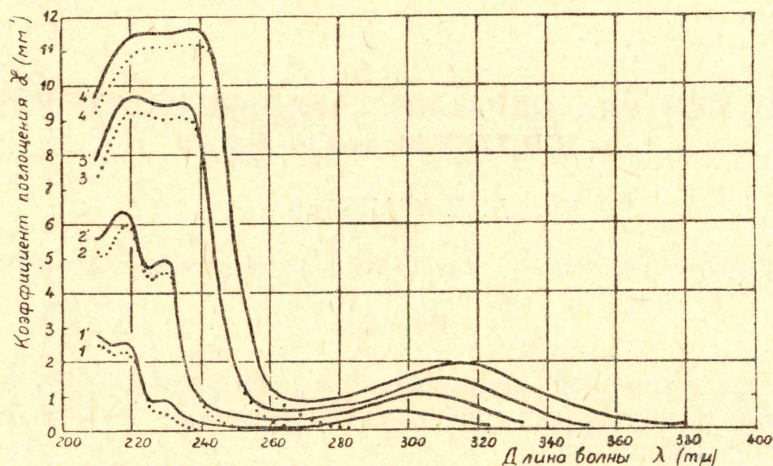


Рис. 1. Спектры поглощения NaCl—AgCl.  
 1 — 0,5 мол% AgCl в NaCl, 1' — 0,5 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 2 — 3 мол% AgCl в NaCl, 2' — 3 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 3 — 7 мол% AgCl в NaCl, 3' — 7 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 4 — 15 мол% AgCl в NaCl, 4' — 15 мол% AgCl в NaCl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

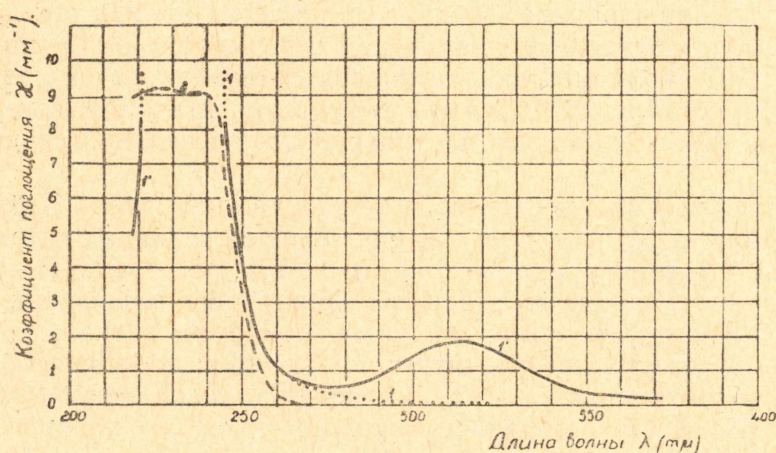


Рис. 2. Влияние отжига на спектры поглощения NaCl—AgCl.  
 1 — отожженный 10 мол% AgCl в NaCl, 1' — отожженный 10 мол% AgCl в NaCl после рентгенизации; 2 — закаленный 10 мол% AgCl в NaCl.

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  $\mu$  и мало заметная полоса при 229  $\mu$ . С увеличением концентрации серебра полосы при 217 и 229  $\mu$  растут быстрее по сравнению с полосой при 210  $\mu$ . Особенно наибольший темп роста имеет полоса при 229  $\mu$ . При относительно малых концентрациях полоса с максимумом при 210  $\mu$  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  $\mu$  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  $\text{Na}^+$  в регулярном ряде кристаллической решетки (которые ответственны за полосу при  $217 \text{ m}\mu$ ), растет более медленно, чем количество серебра, локализирующегося на межблочных поверхностях и дислокациях;

б) при малых концентрациях серебра в  $\text{NaCl}$  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  $229 \text{ m}\mu$  до  $240 \text{ m}\mu$ , что может быть обусловлено различием в размерах коллоидных частиц;

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

Известно, что при рентгенизации кристаллов  $\text{NaCl}—\text{AgCl}$  с малой концентрацией серебра в спектре поглощения возникают дополнительные полосы (А полоса при  $235 \text{ m}\mu$ , В —  $275$ , С —  $305$ , Д —  $330$ , Е —  $410 \text{ m}\mu$ ), отсутствующие в спектре возбужденного поглощения кристаллов  $\text{NaCl}$ , 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  $305 \text{ m}\mu$ , которая растет с увеличением концентрации серебра и смещается в сторону длинных волн. Все те полосы, которые присутствовали в спектре  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgCl}$  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 %  $\text{AgCl}$  в  $\text{NaCl}$  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  $305 \text{ m}\mu$  (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  $229 \text{ m}\mu$  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  $\text{NaCl}$ .

### 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.
-