

Persic, Ja.N., Gutman, V.I.

EINFLUSS VON FREMDIONEN AUF DIE ELEKTRONENPROZESSE
IN IONENKRISTALLEN

Übersetzung aus:

Izvestija. Vysšie učebnye zavedenija.
Fizika. Moskva, 1962, Nr 4, S. 123 bis 129.

Russ.: ВЛИЯНИЕ ЧУЖЕРОДНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Vlijanie čužerodnych ionov na êlektronnye
processy v ionnyh kristallach

Es wurde festgestellt, daß die additive Verfärbung die elektrischen Eigenschaften der Alkalihalogenidkristalle wegen der in diesen vorhandenen Schwermetallverunreinigungen, deren Ionen Elektroneneinfangzentren sind, beeinflußt. Untersucht wurde der Elektroneneinfang durch Fremdionen in röntgenbestrahlten Kristallen. Es wird ein Kristallverfärbungsverfahren mit flacher Metallkathode beschrieben.

EINLEITUNG

Die additive Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle ruft eine Veränderung ihrer elektrischen Eigenschaften hervor: die erste Verfärbung der Kristalle im elektrischen Feld unterscheidet sich gewöhnlich von den darauffolgenden in der Beweglichkeit der F-Zentren, in ihrer Diffusionsgeschwindigkeit und der Art der Wellenfront der F-Zentren; in einigen Fällen (KCl, KBr) stellt man nach dem Entfärben eine geringere Ionenleitfähigkeit der Kristalle fest [1, 2].

Von einigen Forschern wurde eine geringere Leitfähigkeit der Kristalle nach Einwirkung von Korpuskel- und Röntgenstrahlung festgestellt [3, 4]. Die Untersuchungen [5, 6] zeigten, daß der Einfluß von Fremdionen auf die elektrische Leitfähigkeit der Alkalihalogenidkristalle dem Einfluß der additiven Verfärbung ähnlich ist. So stellt man bei KCl und KBr bereits bei der Temperatur der Ionen- oder Elektronenzufuhr eine Veränderung der Ionenleitfähigkeit fest, bei NaCl ist die elektrische Leitfähigkeit im Bereich niedriger Temperaturen unterschiedlich. Daher konnte man annehmen, daß der Grund für die Erscheinungen bei additiver Verfärbung darin besteht, daß im Ionenkristall Schwermetallverunreinigungen vorhanden sein können und die Elektronen von diesen Fremdionen eingefangen werden können.

UNTERSUCHUNGSMETHODE. VERFÄRBUNG MIT EINER TANTALKATHODE

Um den Einfluß von Fremdionen bei additiver Verfärbung klären zu können, wurde das Verhältnis der Laufzeit der F-Zentren-Wolke in NaCl-Kristallen bei aufeinanderfolgenden Verfärbungen zu der Laufzeit bei der Primärverfärbung bestimmt. Danach wurden dem Kristall Cu^+ - oder Ni^+ -Ionen zugeführt, worauf dann der Kristall elektrolytisch verfärbt wurde; danach wurde jeweils das Verhältnis $K = \frac{t_1}{t_2} = \frac{U_2}{U_1}$ (U - Beweglichkeit der F-Zentren bestimmt).

Die Ionen wurden entweder mit Hilfe eines elektrischen Feldes oder durch reine thermische Diffusion zugeführt. Im letztgenannten Fall war der Kristall in eine Kupferhülle eingeschlossen und wurde 25 - 5 Stunden bei 550 - 700°C getempert. Zum Verfärben der Kristalle wurde ein geeigneteres Verfahren angewandt als das wohlbekanntere von Arcybyšev [7]. Die Verfärbung ging von einer flachen Tantalkathode aus (Tantal von den Generatorlampenanoden); in Einzelfällen wurde ein Titanschwamm benutzt.

Der Vorzug des Kristallverfärbungsverfahrens im elektrischen Feld besteht darin, daß man hier eine flache Kathode hat, die die gesamte Kristalloberfläche abdeckt. Die Tantalverfärbung unterscheidet sich durch einige Besonderheiten von der Verfärbung mit einer flüssigen Natriumkathode: a) die Verfärbung beginnt erst nach Anlegen des elektrischen Feldes, während beim Verfärben mit flüssigem Natrium auch ohne elektrisches Feld bereits eine Diffusion stattfindet; b) eine merkliche Verfärbung beginnt erst eine gewisse Zeit

(10 - 30 s) nach Anlegen des Feldes, und nach der Entfärbung wird eine neue Verfärbung ebenfalls erst nach einer gewissen Verzögerungszeit (30 - 60 s) festgestellt, wobei diese Zeitspanne von der Zeit abhängt, in welcher die Entfärbung vonstatten geht. Diese Besonderheiten zeigen, daß die Verfärbung von einer Metallkathode (Spitze) aus nicht das Ergebnis eines unmittelbaren Elektronenübergangs aus dem Metall in den Kristall ist [8]. Der Primärvorgang ist die Abscheidung von Alkalimetall an der Kathode [9].

Bei der Bestimmung der Beweglichkeit der F-Zentren im Kristall wurden zwischen Kathode und Anode Markierungen angebracht und die Fortbewegungszeit der Wolke zwischen den Strichen gemessen.

VERÄNDERUNG DER BEWEGLICHKEIT DER F-ZENTREN IN KRISTALLEN MIT FREMDIONEN

Um die Veränderung der Beweglichkeit der F-Zentrenwolke beobachten zu können, wurden entweder "gebundene" Ionen verwendet, die nach Entfernung der Ionenwolke durch das elektrische Feld im Kristall verbleiben, oder Ionen, die durch thermische Diffusion dem Kristall zugeführt wurden. Die Untersuchungen zeigten, daß die Beweglichkeit der F-Zentren im Kristall mit Cu^+ -Dotierung 2 - 5 mal kleiner wird. Durch Untersuchung verschiedener Einkristalle ließ sich feststellen, daß das Verhältnis von Beweglichkeit der F-Zentren bei der Primärverfärbung zur Beweglichkeit bei der Sekundärverfärbung eine Eigenschaft des jeweiligen Einkristalls ist. Wenn wir Proben, die aus verschiedenen Einkristallen herausgespalten sind, bei gleicher Temperatur (680°C) untersuchen, erhalten wir Werte von $K = 3,5$; $K = 2,5$; $K = 1,1$. Der Wert K bestimmt den Charakter der Ausbreitung der F-Zentrenwolke. Bei Proben, die aus Einkristallen herausgespalten sind, und bei denen $K = 1,1$ ist, beobachtet man praktisch keinen Unterschied im Charakter der Ausbreitung der F-Zentrenwolke bei erster und darauffolgenden Verfärbungen.

Bekanntlich werden die bei erster Verfärbung zugeführten Elektronen durch ein Gegenfeld nicht völlig wieder aus dem Kristall herausgeholt. Ein Teil der Elektronen verändert seine Lage durch das elek-

trische Feld nicht. Diese Elektronen gelten als verantwortlich für die Entstehung der U-Absorptionsbande [10]. Arcybyšev [11] nimmt an, daß bei Zufuhr von Kupferionen in den entfärbten Kristall eine Rekombination derselben mit den U-Elektronen eintritt, wodurch rotes Kolloid ausfällt.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß an keiner einzigen NaCl-Probe, für die $K \approx 1$ ist, Kolloid feststellbar war, während hingegen alle anderen Proben mit einem größeren K-Wert bei einer derartigen Behandlung eine starke Färbung erhielten. Diese Beobachtungen zeigen, daß entweder die additive Verfärbung nicht immer von einer U-Bandenbildung begleitet wird, was auch weniger wahrscheinlich ist, da das Gegenteil durch viele Untersuchungen bestätigt wird, oder daß die U-Elektronen für die Kolloidfarbe in entfärbten Kristallen mit zugeführten Kupferionen nicht verantwortlich sind. Klar ist in jedem Fall, daß die Elektronen in einem NaCl-Kristall mit $K = 1$ nicht an solchen Defekten oder Verunreinigungen haften, von denen sie durch die Cu^+ -Ionen abgelöst werden könnten. In Kristallen mit $K \neq 1$ hingegen gibt es diese Elektronenhaftstellen.

Abb. 1 zeigt Fotografien von Kristallen mit der sich ausbreitenden F-Zentrenwolke bei verschiedenen Behandlungen. In der ersten waagrechteten Reihe handelt es sich um NaCl-Kristalle mit $K = 1,1$; die Verfärbung ging bei 650°C von einer Tantalkathode aus. Im ersten Kristall wurde nur die Primärverfärbung durchgeführt, im zweiten die Sekundärverfärbung. Ein Unterschied in der Art der Wolkenfront ließ sich nicht feststellen. Der dritte Kristall mit Kupfer, das nach additiver Verfärbung und Entfärbung zugeführt wurde, behält seine Lichtdurchlässigkeit. Der vierte war ein Kristall mit Primärfront bei additiver Verfärbung nach 20 h dauernder Kupferdiffusion bei $620 - 650^\circ\text{C}$. Hier ist die Front der sich ausbreitenden Wolke scharf.

In der zweiten waagrechteten Reihe sind NaCl-Kristalle mit $K = 2,5$ (bei $t = 680^\circ\text{C}$) dargestellt. Bei Primärverfärbung ist hier die Front scharf (Kristall IIa), bei Sekundärverfärbung zerfließend

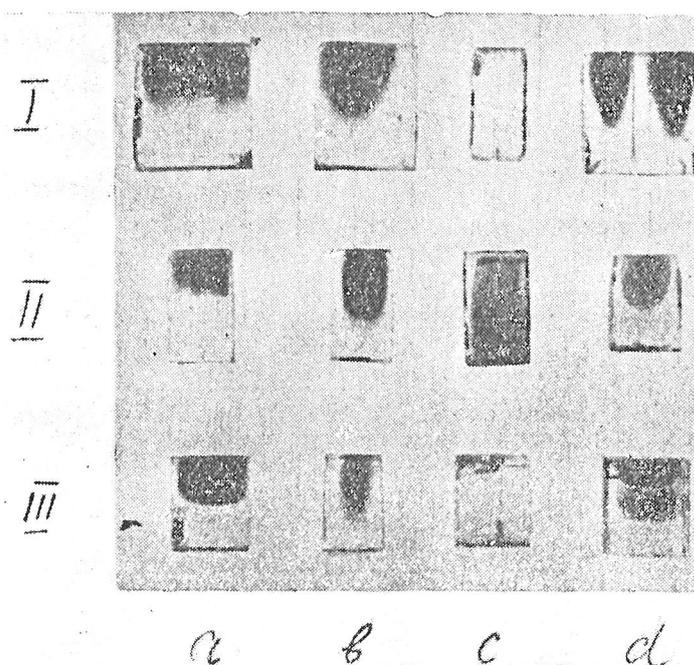


Abbildung 1. Ausbreitung der F-Zentrenwolke in Alkalihalogenidkristallen. Waagrecht: erste Reihe - NaCl-Kristalle ($K \approx 1$); zweite - NaCl ($K \neq 1$); dritte - KCl. Senkrecht: a) Front der Wolke bei der Primärverfärbung im elektrischen Feld; b) desgl. bei der Sekundärverfärbung; c) nach additiver Verfärbung und Entfärbung, Zufuhr von Kupfer und nochmalige Verfärbung und Entfärbung; d) Front der Wolke bei der Primärverfärbung eines Kristalls mit Kupfer.

(Kristall IIb); aufgrund der Kupferzufuhr zum entfärbten Kristall beobachtet man Kolloidausfall, und bei Verfärbung dieses Kristalls stellt sich wieder eine scharfe Wolkenfront ein.

Die dritte Reihe zeigt KCl-Kristalle, die derselben Behandlung unterzogen wurden. Hier kommen alle Veränderungen noch deutlicher zum Vorschein. Dies hängt damit zusammen, daß sich die elektrische Leitfähigkeit aufgrund der additiven Verfärbung im KCl ändert. Infolgedessen ist das Feld im farblosen Kristallbereich wesentlich größer als im verfärbten, und die Elektronen, die sich vor der Wolke befinden, werden schneller. Bei Primärverfärbung tritt dies nicht ein (Kristall IIIa), da die in Bewegung befindlichen F-Elektronen mit

den Ionen der im Kristall vorhandenen Verunreinigung rekombinieren, und die Wolkenfront an der Stelle entsteht, wo die Konzentration der F-Zentren einen bestimmten Wert erreicht.

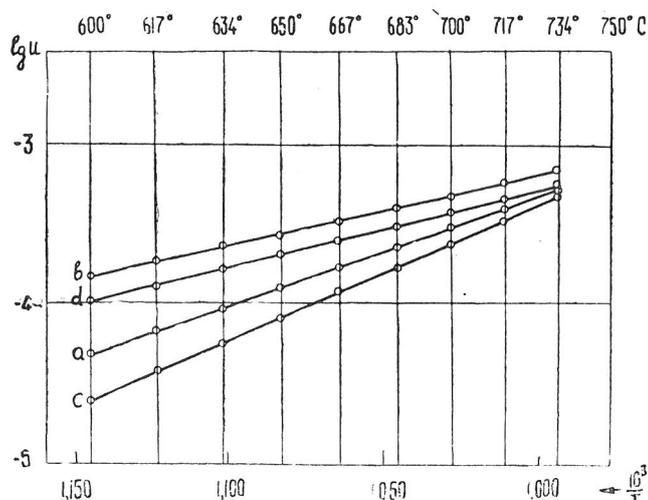


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der F-Zentrenwolke für NaCl-Kristalle ($K \neq 1$). a) Primärverfärbung des gewöhnlichen Kristalls; b) Sekundärverfärbung des gewöhnlichen Kristalls; c) Primärverfärbung des Kristalls mit Kupfer; d) Sekundärverfärbung des Kristalls mit Kupfer.

In Abb. 2 sind die Geraden der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der F-Zentren in NaCl-Kristallen dargestellt, für die $K \neq 1$ bei Primär- und Sekundärverfärbung ist (a, b). Nach Entfärbung wurden die Kristalle 23 Stunden lang bei 620 - 640°C in Kupferhüllen erhitzt, und danach im elektrischen Feld bei denselben Temperaturen verfärbt, bei denen die erste Messung durchgeführt wurde. Die entsprechenden Geraden (c, d) sind in derselben Abbildung dargestellt.

Abb. 3 enthält die Kurven für die Kristallreihe $K \approx 1$, die derselben Behandlung unterzogen wurden. Aus den genannten Versuchen kann man den Schluß ziehen, daß die Temperaturabhängigkeit für die Veränderung der Beweglichkeit bei gewöhnlichen Kristallen und bei Kristallen mit zugeführten Metallionen gleichartig ist.

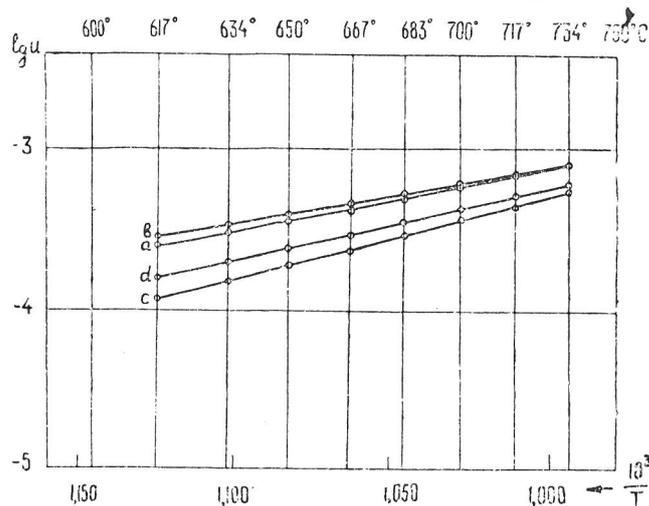


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der F-Zentren-Wolke für NaCl-Kristalle ($K \approx 1$). a) Primärverfärbung; b) Sekundärverfärbung; c) Primärverfärbung des Kristalls mit Kupfer; d) Sekundärverfärbung des Kristalls mit Kupfer.

Infolge Ionenzufuhr nimmt jeder beliebige Kristall die Eigenschaften des Kristalls mit $K \neq 1$ an. Andererseits nimmt jeder Kristall nach elektrolytischer Verfärbung die Eigenschaften des Kristalls mit $K = 1$ an.

ENTFÄRBUNG RÖNTGENBESTRAHLTER KRISTALLE MIT FREMDIONEN

Elektroneneinfang durch Cu^+ -Fremdionen wird auch bei Entfärbung röntgenbestrahlter Kristalle mit Verunreinigungen festgestellt. Die Entfärbungsgeschwindigkeit der Kristalle mit zugeführten Ionen ist wesentlich größer als die Entfärbungsgeschwindigkeit "reiner" Kristalle. Andererseits entfärben sich röntgenbestrahlte Kristalle, die vorher im elektrischen Feld additiv verfärbt und entfärbt wurden, schwächer als gewöhnliche Kristalle. Um den Einfluß von Fremdionen auf das Entfärben bewerten zu können, haben wir die Intensität des Lichts, das beim Entfärben durch den Kristall dringt, gemessen. Der Kristall wurde vor dem Spalt des Monochromators angebracht und mit Licht aus der F-Bande bestrahlt. Das durchdringende Licht fiel auf ein Selen-Fotoelement, welches mit einem Spiegelgalvanometer verbunden war.

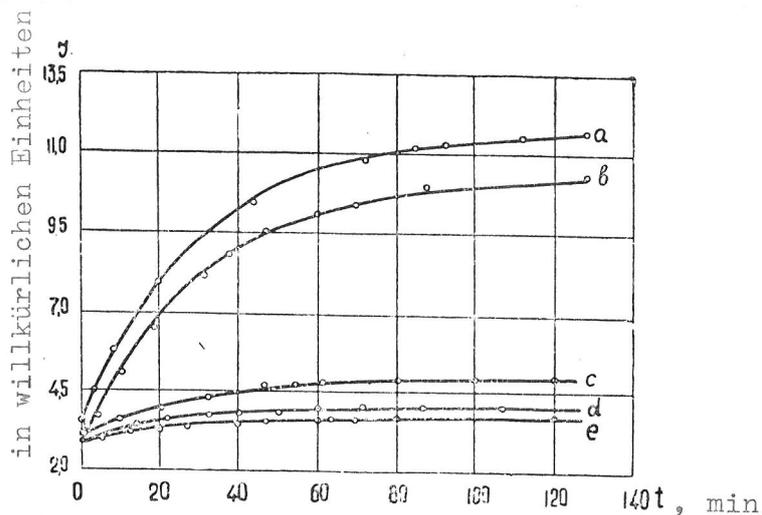


Abbildung 4. Intensitätsänderung des durch die röntgenbestrahlten NaCl-Kristalle dringenden Lichts. a) und b) Kristalle mit zugeführten Kupferionen; c) Kristalle mit "haftenden" Ionen; d) gewöhnlicher röntgenbestrahlter Kristall; e) vor der Röntgenbestrahlung additive Verfärbung und Entfärbung.

In Abb. 4 ist die Änderung der Intensität des durchdringenden Lichts für NaCl-Proben dargestellt; diese wurden unterschiedlich behandelt. In Abb. 5 ist die Intensitätsänderung für KBr-(a,b), KCl-(c), NaCl-Kristalle (d) mit Kupfer, das von der Metallanode bei 680°C zugeführt wurde, dargestellt.

α sei die Wahrscheinlichkeit des Elektroneneinfangs durch das Störstellenzentrum, n die Anzahl der F-Zentren. Die Abnahme der Anzahl der F-Zentren pro Zeiteinheit unter Lichteinwirkung ist:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n, \quad (1)$$

und die Anzahl der restlichen F-Zentren zum Zeitpunkt t :

$$n = n_0 e^{-\alpha t}. \quad (2)$$

Die Anzahl der verschwundenen F-Zentren zum Zeitpunkt t ist:

$$n' = n_0 (1 - e^{-\alpha t})$$

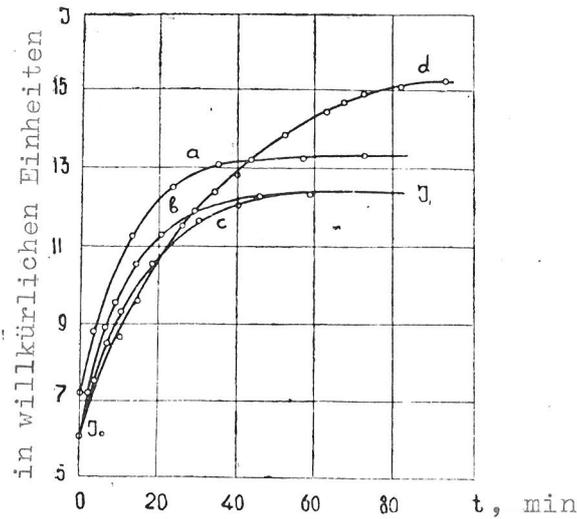


Abbildung 5. Intensitätsänderung des durch die röntgenbestrahlten KBr- (a, b), KCl- (c) und NaCl-Kristalle (d) dringenden Lichts.

Die Lichtintensität, die zu Beginn des Bleichens den röntgenbestrahlten Kristall passiert, sei I_0 ; die Intensitätszunahme, die mit dem Verschwinden der F-Zentren verknüpft ist, ergibt sich dann zu:

$$I' = \gamma n_0 (1 - e^{-\alpha t}); \quad (4)$$

die Gesamtintensität des durchdringenden Lichts zum Zeitpunkt t :

$$I = I_0 + \gamma n_0 (1 - e^{-\alpha t}) = I_0 + A(1 - e^{-\alpha t}) \quad (5)$$

bei $t = \infty$, $I' = I'_m = A$. Folglich ist

$$I = I_0 + I'_m (1 - e^{-\alpha t}) \quad (6)$$

oder

$$I = I_1 - (I_1 - I_0) e^{-\alpha t}, \quad (7)$$

wobei $I_1 = I_0 + I'_m$ den Grenzwert der durch den Kristall dringenden Lichtintensität angibt. Aus (7) erhalten wir

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{I_1 - I_0}{I_1 - I}. \quad (8)$$

In Abb. 6 sind die Abhängigkeiten $\ln \frac{I_1 - I_0}{I_1 - I} = \ln C$ von t für die

Kurven in Abb. 5 dargestellt. Die Werte der Konstanten α sind:
KBr - $12,8 \cdot 10^{-4} \frac{1}{s}$; KCl - $10,4 \cdot 10^{-4} \frac{1}{s}$; NaCl - $4,95 \cdot 10^{-4} \frac{1}{s}$.

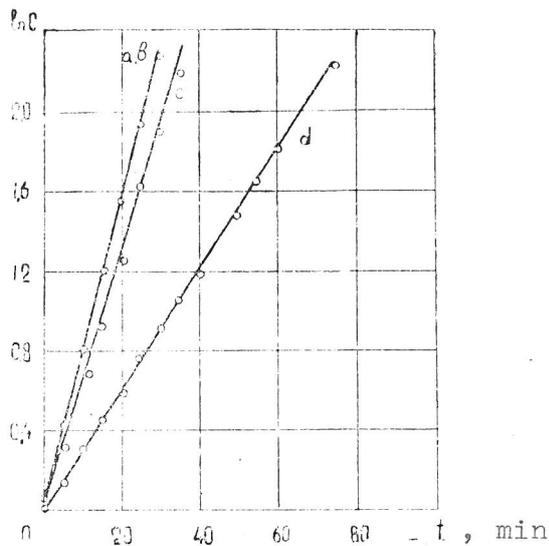


Abbildung 6. Abhängigkeit $\ln C$ von der Entfärbungszeit. a) und b) KBr; c) KCl; d) NaCl.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Fremdmetallionen können energetisch günstige Elektroneneinfangzentren im Kristall sein.
2. Der Elektroneneinfang durch Störstellenionen findet in additiv und subtraktiv verfärbten Kristallen statt.
3. Infolge additiver Verfärbung, die von einer Neutralisierung der Störstellenionen begleitet wird, nimmt die Anzahl der Elektroneneinfangzentren ab.
4. Der Elektroneneinfang durch Störstellenionen ruft eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften des Kristalls hervor.

LITERATUR

- [1] Я. Н. Першиц. ЖЭТФ, 17, 260, 1947. [2] Z. Gyulai. Zs. f. Phys., 113, 28, 1939.
[3] C. M. Nelson, R. L. Sproull, R. S. Caswell. Phys. Rev., 90, 364, 1953.
[4] К. Ларк-Горовиц. УФИИ, 50, 51, 1953. [5] Я. Н. Першиц. Изв. вузов СССР, Физика, № 3, 3, 1962. [6] Я. Н. Першиц, Г. Д. Тарасенко. Изв. вузов СССР, Физика, № 5, 121, 1958. [7] С. А. Арцыбышев, Л. Б. Милковская, В. М. Южак-ков. ДАН СССР, 8, 157, 1933. [8] R. Pohl. Koll. Zs., 71, 257, 1935. [9] S. Arzybyschew. Zs. f. Phys., 88, 262, 1934. [10] R. Hilsch и R. Pohl. Gött. Nachr., 2, 140, 1936. [11] С. А. Арцыбышев. Тр. физич. ин-та им. П. Н. Лебедева, 1, 5, 1938.
1. Peršic, Ja.N.: O vlijanii processov okrašivanja i obescvečivanja na elektroprovodnost' kristallov.
In: Žurnal eksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva, 17 (1947)? Nr 3, S. 260 - 265.
[On the Effect of Colouring and Discolouring Processes on the Electric Conductivity of Crystals; russ.]
 2. Gyulai, Z.: Elektrische Leitfähigkeit additiv verfärbter Alkali-halogenidkristalle.
In: Zeitschrift für Physik. Berlin, 113 (1939), Nr 1/2, S. 28 - 35.
 3. Nelson, C.M., Sproull, R.L., Caswell, R.S.: Conductivity Changes in KCl Produced by γ and n Irradiation.
In: Physical Review. New York, 90 (1953), Nr 2, S. 364.
 4. Lark-Gorovič, K.
In: Uspechi fizičeskich nauk. Moskva, 50 (1953), S. 51.
 5. Peršic, Ja.N.: Vlijanie čužerodnyh ionov na elektroprovodnost' ščeločno-galoidnyh kristallov.
In: Izvestija. Vyssie učebnye zavedenija. Fizika. Moskva, 1962, Nr 3, S. 3 - 8.
<Einfluß von Fremdionen auf die elektrische Leitfähigkeit der Alkalihalogenidkristalle; russ.>
 6. Peršic, Ja.N., Tarasenko, G.D.: Vlijanie additivnogo okrašivanja na električeskie svojstva ščeločno-galoidnyh kristallov.
In: Izvestija. Vyssie učebnye zavedenija. Fizika. Moskva, 1958, Nr 5, S. 121 - 126.
<Einfluß der additiven Verfärbung auf die elektrischen Eigenschaften der Alkalihalogenidkristalle; russ.>
 7. Arzybyshev, S.A., Milkovskaja, L.B., Južakov, V.M.: Zur Abhandlung "Über die Elektrolyse des Kupfers im Steinsalz".
In: Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS. Moscou, 3(8) (1935), Nr 4(64), S. 157 - 166.
 8. Pohl, R.W.: Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle.
In: Colloid and Polymere Science. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. Darmstadt, 71 (1935), Nr 3, S. 257 - 261.
 9. Arzybyschew, S.: Zur Kinetik der additiven Verfärbung von Alkali-halogeniden. I.
In: Zeitschrift für Physik. Berlin, 88 (1934), Nr 3/4, S. 260-264.
 10. Hilsch, R., Pohl, R.W.: Über die Natur der U-Zentren in Alkalihalogenidkristallen.
In: Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. Fachgruppe 2: Nachrichten aus der Physik, Astronomie, Geophysik, Technik. Göttingen, 2 (1936/1937), S. 139 - 143.

11. Arcybyšev, S.A.
In: Trudy. Fizičeskij institut im. P.N. Lebedeva. Moskva,
1 (1938), S. 5.

Staatliche Lehranstalt
Pskov

Redaktionseingang
3. Mai 1961

Stuttgart, den 6. März 1979

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer