

05;11

Экзоэлектронная эмиссия и критические явления в кристаллах CuCl

© Н.А. Захаров, Т.В. Захарова, В.А. Ключев, В.В. Горбачев

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

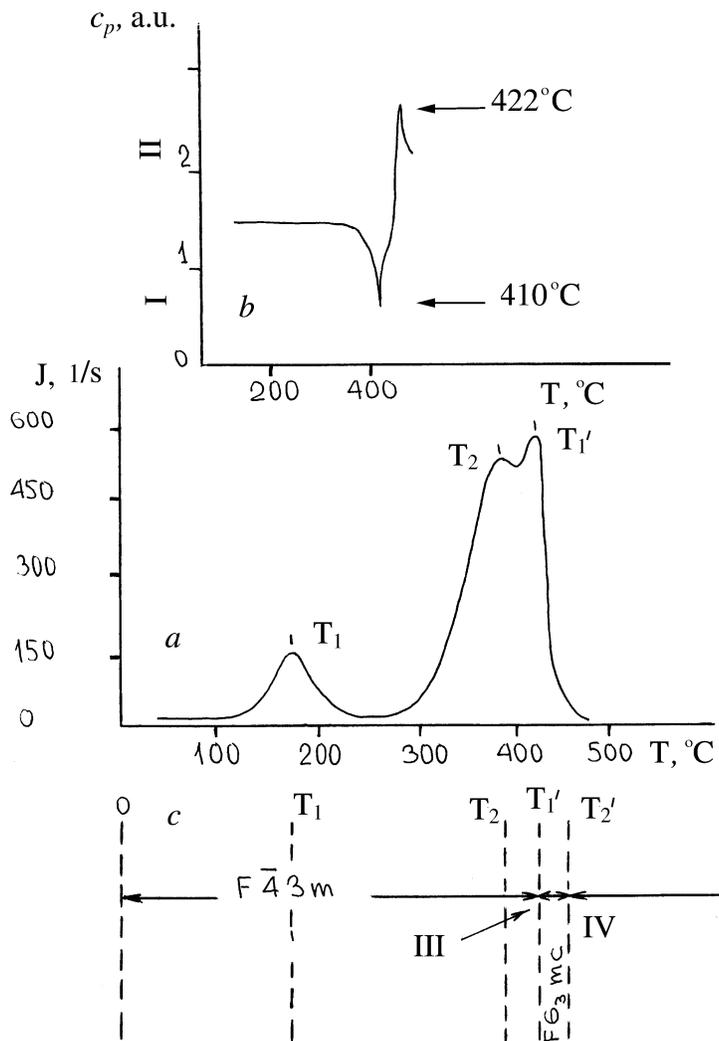
Поступило в Редакцию 18 мая 2000 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2000 г.

Изучены температурные зависимости термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) и удельной теплоемкости c_p кристаллов CuCl. Высказывается предположение, что пики ТСЭЭ в области 375 и 420°C обусловлены соответственно образованием политипов и структурными переходами сфалерит-вюрцит, а пик при 170°C связан с наличием в исследованных кристаллах CuCl ионов Cu^{2+} .

В настоящем сообщении приведены результаты изучения термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) монокристаллов CuCl в интервале 20–500°C. Актуальность предпринятых исследований определяется прежде всего тем, что незначительная разница температур структурного перехода сфалерит-вюрцит (СПСВ) CuCl T_1' и плавления T_2' (соответственно 407 и 422°C по данным [1]) создает существенные трудности для получения кристаллов CuCl высокого качества [2]. С другой стороны, информация об устойчивости кристаллической структуры CuCl представляет интерес для решения ряда вопросов фундаментальных и прикладных исследований.

Использованные монокристаллы CuCl оптического качества были получены методами Бриджмена и Киропулоса и не содержали примесей посторонних элементов [2]. В соответствии с данными рентгеновского анализа кристаллы CuCl обладали при комнатной температуре кубической структурой сфалерита (F43m) с параметром элементарной ячейки $a = 5.416 \text{ \AA}$. В пределах погрешности методики рентгенофазового анализа присутствие посторонней фазы зафиксировано не было. Регистрацию ТСЭЭ осуществляли с использованием методики, описанной в [3]. Дифференциально-термический анализ проводили на измельченных образцах кристаллов CuCl с величиной кристаллитов $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ с использованием прибора ДСК-2М.



Температурные зависимости термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (a) и теплоемкости c_p для участков I — экзо- и II — эндоэмиссии (b) кристаллов CuCl в области существования кристаллической структуры различной симметрии (c): III — область политипов, IV — расплав.

Температурная зависимость ТСЭЭ кристаллов CuCl (см. рисунок) имеет четко выраженный максимум при $T_1 = 170^\circ\text{C}$ и два более интенсивных, близких по значению, максимума при $T_2 = 375$ и $T_{1'} = 410^\circ\text{C}$ соответственно. Пик ТСЭЭ при $T_{1'} = 410^\circ\text{C}$ представляется возможным связать со СПСВ кристаллов CuCl, что подтверждается данными термографии (см. рисунок). Чередующиеся экзо- и эндотермические эффекты на кривой c_p при нагревании кристаллов CuCl свидетельствуют о протекании двух последовательных процессов. При этом эндотермическому эффекту при $T_{2'} = 422^\circ\text{C}$ отвечает температура плавления CuCl, а фиксируемое значение $T_{1'}$ соответствует данным ряда других авторов [1,4]. В таком случае экзотермический эффект при $T_{1'} = 410^\circ\text{C}$ обусловлен СПСВ, которому отвечает также пик спектра ТСЭЭ при аналогичной температуре.

Пик ТСЭЭ $T_1 = 170^\circ\text{C}$, в отличие от пика при $T_{1'} = 410^\circ\text{C}$, не сопровождается термическим эффектом и имеет иную природу. По аналогии с кристаллами некоторых известных халькогенидов [5] пик в области $170\text{--}180^\circ\text{C}$ может быть обусловлен объемным Оже-эффектом. Наличие подобного эффекта у исследованных образцов, по-видимому, связано с присутствием небольшого количества ионов Cu^{2+} в кристаллах CuCl. Захват электронов ловушками в соответствии с реакцией $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ осуществляется в процессе предварительной инициации образцов в поле коронного разряда. Слабая же интенсивность пика ТОЭЭ при $T_1 = 170^\circ\text{C}$ по сравнению с другими пиками в спектре ТСЭЭ CuCl может объясняться как незначительным содержанием ионов Cu^{2+} в кристалле, так и связанной с этим малой вероятностью процесса эмиссии в этом случае [6].

Для объяснения пика ТСЭЭ при $T_2 = 375^\circ\text{C}$, предшествующей СПСВ, в качестве рабочих гипотез могут быть выдвинуты следующие предположения.

Во-первых, при температурах, близких к $T_{1'}$, в лабильной при таких условиях структуре CuCl может возникнуть вероятность изменения чередования слоев шаровой упаковки. Возникновение локальных включений гексагональной ($F6_3mc$) фазы вюрцита с плотнейшей упаковкой АВАВАВ... , нормальной к $[0001]$ (в отличие от АВСАВСАВС... , нормальной к $[111]$ в кубическом ($F43m$) сфалерите), согласуется с экспериментальными данными оптических исследований [1].

Во-вторых, не исключена и возможность возникновения при нагревании CuCl одного из переходных между сфалеритом (ЗС) и вюрцитом

(2H) политипов (например, 6H, 8H, 10H, 9R, 12R и др.) [7], что имеет место у сходных по типу структуры кристаллов ZnS [8,9].

Окончательные выводы об особенностях критических явлений в области СПСВ кристаллов CuCl безусловно требуют дополнительных исследований. В то же время полученные результаты могут быть полезны для определения оптимальных условий роста кристаллов CuCl и работы приборов и устройств на их основе.

Список литературы

- [1] *Perner M.* // J. Cryst. Growth. 1969. V. 6. P. 86–90.
- [2] *Шалимова К.В., Борошинева Т. В., Добржанский Г.Ф.* // Тез. докл. 6 Межд. конф. по росту кристаллов. М., 1980. Т. 4. С. 279.
- [3] *Захаров Н.А., Клюев В.А., Топоров Ю.П.* и др. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1100–1102.
- [4] *Пернер М., Инура И.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1967. Т. 7. С. 307–314.
- [5] *Kaambre H.* // 4th Symp. Jn Exoelectron Emission and Dosimetri. Liblice, 1973. P. 57–71.
- [6] *Толыго Е.И., Толыго К.Б., Шейнкман М.К.* // ФГТ. 1965. Т. 7. № 6. С. 1790–1794.
- [7] *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Наука. 1976. 392 с.
- [8] *Морозова Н.К., Кузнецов В.А.* Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1976. 200 с.
- [9] *Пасонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 434 с.