

ДЕФЕКТЫ РЕШЁТКИ БРОМИДА СЕРЕБРА

Вопрос о природе дефектов решётки бромида серебра представляет особый интерес для кристаллофизики в связи со светочувствительностью этого вещества. Механизм фотолиза кристаллов бромида серебра, представляющий исключительный интерес для научной и практической фотографии, в значительной степени определяется природой дефектов решётки. Рассматриваемая проблема обычно сводится к выяснению степени участия дефектов «по Френкелю» и дефектов «по Шоттки» в процессах проводимости и диффузии. Подвижность ионов брома обычно рассматривается как доказательство присутствия дефектов по Шоттки, поскольку пространственные затруднения препятствуют переходу ионов брома в междоузлия. Следовательно, дефектами по Френкелю могут быть междоузельные ионы серебра и вакантные серебряные узлы, а дефектами по Шоттки — вакантные бромные и серебряные узлы.

Согласно теории Герни и Мотта¹ фотолиз кристаллов бромида серебра протекает в две основные стадии — электронную и ионную. Почти каждый квант света, поглощённый бромистым серебром, переводит электрон в зону проводимости кристалла. Этот электрон через некоторое вре-

мя захватывается различными нарушениями решётки (локальные уровни). Отрицательно заряженное нарушение притягивает междоузельный ион серебра (дефект по Френкелю), который превращается в атом серебра. Повторение этого процесса ведёт к образованию центра из нескольких атомов серебра, который и является центром скрытого изображения или фотографического проявления.

Существование в бромиде серебра только дефектов по Френкелю подтверждается рядом работ. Тубандт² экспериментально показал, что при повышенных температурах (200—300°С) плавленный бромид серебра является чисто катионным проводником. Шапиро и Кольтоф³ нашли, что не только плавленный, но и свежесажённый бромид серебра с огромной поверхностью, благоприятствующей образованию дефектов по Шоттки, обладает катионной проводимостью при комнатной и более высокой температурах. Точные измерения плотности и постоянной решётки бромида серебра⁴ показали, что при нагревании от 20 до 400°С среднее число молекул или ионов в элементарной ячейке остаётся одинаковым в пределах ошибок опыта (1%). При преобладании дефектов по Шоттки это число должно было уменьшиться примерно на 16%.

С другой стороны, работы по изотопному обмену⁵⁻⁷ между ионами серебра и брома в растворе и соответствующими ионами в твёрдом бромиде серебра показали, что коэффициенты диффузии ионов серебра и брома близки по величине. Такой результат несовместим с существованием дефектов по Френкелю и данными по проводимости. Это заставило некоторых авторов⁸ пересмотреть результаты, полученные Тубандтом и другими, и предложить иной механизм образования скрытого изображения, основанный на диффузии дефектов по Шоттки. Новая теория, хорошо объясняющая ряд фотографических явлений⁹, получила довольно широкое распространение. В частности, П. Мейкляр¹⁰ пытался экспериментально доказать существование *F*-центров в кристаллах бромида серебра, аналогичных *F*-центрам в щёлочногалогенидных кристаллах.

Однако экспериментальные обоснования нового взгляда на природу дефектов были явно недостаточны. В связи с этим вопрос был снова пересмотрен в ряде экспериментальных работ. Прежде всего, в новых опытах по изотопному обмену¹¹ при комнатной температуре было доказано отсутствие обмена ионами брома и быстрый обмен ионами серебра. Неправильные результаты прошлых работ⁵⁻⁷ объясняются тривиальным случаем растворения и перекристаллизации суспензии бромида серебра, на которой проводились опыты по обмену. Коэффициент самодиффузии ионов брома в бромиде серебра при комнатной температуре по новым данным на 3—4 порядка ниже его значения для ионов серебра.

Исследования диффузии ионов брома и серебра в бромиде серебра при 300°¹² при помощи меченого серебра и брома показали, что коэффициент диффузии ионов брома на 3—4 порядка ниже значения для ионов серебра. Это, по мнению авторов, указывает на ничтожно малую концентрацию вакантных бромных узлов.

Исследования аномального термического расширения бромида серебра¹³ вблизи температуры плавления и молярной теплоёмкости при повышенных температурах¹⁴ указывают, при учёте новых данных по энергии образования междоузельных ионов¹⁵, на преобладание дефектов по Френкелю, концентрация которых вблизи точки плавления может быть оценена в $\approx 2\%$. Довольно большая концентрация дефектов при высокой температуре позволяет исследовать эту область методом рентгеноструктурного анализа. Такое весьма тщательное измерение постоянной решётки бромида серебра при высоких температурах¹⁶ показало, что предположение о существовании только дефектов по Френкелю хорошо согласуется с опытными данными, хотя не исключена возможность, что концентрация дефектов

по Шоттки достигает 10% от общей концентрации дефектов. Однако по неопубликованным данным¹⁷ интерпретация рентгенограмм при высоких концентрациях дефектов весьма ненадежна, так что вопрос этот остается открытым.

Аналогичное исследование¹⁸, в котором определялась плотность упаковки чистого бромида серебра при 25°, исходя из заново измеренных значений постоянной решетки и плотности, показало, что максимально возможная концентрация вакантных узлов при 25° равна $7 \cdot 10^{-5}$, т. е. она слишком мала, чтобы дефекты по Шоттки могли участвовать в ионной проводимости или диффузии. Для выяснения природы и подвижности дефектов при различных температурах было выполнено детальное исследование¹⁹ по влиянию давления, температуры и концентрации CdBr_2 на электропроводность бромида серебра. Эта работа показала, что ниже 300°С найденное увеличение объема, обусловленное образованием 1 моля дефектов ($\Delta V = 16 \text{ см}^3/\text{моль}$), указывает на значительное преобладание дефектов по Френкелю, так как минимальное увеличение объема при образовании 1 моля дефектов по Шоттки равно $29 \text{ см}^3/\text{моль}$ (молярный объем AgBr). Увеличение объема при образовании дефектов по Френкелю объясняется тем, что как образование вакантного серебряного узла, так и образование междоузельного иона серебра требует увеличения расстояния между ионами вблизи дефекта. Опыты при температурах от 300 до 406°С показали, что концентрация дефектов по Шоттки возрастает с температурой в этом интервале, достигая 2,4% при 406°С. Концентрация дефектов по Френкелю при 406° равна 0,15%. Несмотря на это, опыты того же автора показывают, что при 406°С бромид серебра является чисто катионным проводником. Это согласно автору объясняется малой подвижностью вакантных бромных узлов сравнительно с вакантными серебряными узлами и междоузельными ионами серебра. Однако такие выводы наталкиваются на следующее возражение. Если вакантные бромные узлы обладают весьма низкой подвижностью, то при быстром нагревании кристалла AgBr до, например, 406° концентрация этих узлов, а следовательно, и вакантных серебряных узлов (которые образуются в эквивалентном количестве) не сразу достигнет равновесного состояния и электропроводность будет возрастать во времени, что не согласуется со всеми известными экспериментальными данными. Зейц¹⁷ считает, что концентрация дефектов по Шоттки вблизи точки плавления равна около 0,1% и что они играют основную роль в образовании зацеплений (дислокаций). Рассматривая экспериментальные данные, Зейц заключает, что концентрация дефектов по Френкелю вблизи точки плавления достигает $\sim 1\%$.

Приведенные работы позволяют утверждать, что при всех температурах до точки плавления процессы проводимости и диффузии определяются дефектами по Френкелю. Небольшая примесь дефектов по Шоттки вполне допустима при всех температурах, особенно вблизи точки плавления.

А. Х.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Мотт и Р. Герни, *Электронные процессы в ионных кристаллах*, ИЛ, 1950.
2. C. Tubandt, *Hand. d. Exper. Phys.*, 12, 1 (1932).
3. J. Shapiro, I. Kolthoff, *J. Chem. Phys.*, 15, 41 (1947).
4. C. Wagner, J. Beyer, *Zeits. phys. Chem.*, 32, 113 (1936).
5. A. Langer, *J. Chem. Phys.*, 10, 321 (1942); 11, 11 (1943).
6. А. Полесицкий, *ДАН СССР*, 24, 668 (1939).

7. J. Kolthoff, o'Brien, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 3409, 3414 (1939).
 8. J. Mitchell, Phil. Mag. **40**, 249, 667 (1949); сборник «Химия фотографических процессов», ИЛ, 1951.
 9. J. Mitchell, Доклад в сборнике «Fundamental mechanism of Photographic Sensitivity» Lond., 1951.
 10. П. Мейкляр, Е. Пуцейко, ДАН СССР, **73**, 63 (1950).
 11. K. Zimen, Доклад в сборнике «Fundamental mechanism of Photographic Sensitivity», Lond., 1951.
 12. А. Мури и Ю. Тауш, ДАН СССР, **80**, 4 (1951).
 13. A. Lawson, Phys. Rev., **78**, 185 (1950).
 14. R. Christy, A. Lawson, J. Chem. Phys., **19**, 517 (1951).
 15. J. Teltow, Ann. d. Physik., **5**, 63 (1949).
 16. Ch. R. Berry, Phys., Rev., **82**, 422 (1951).
 17. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **23**, 328 (1951), ссылка 6.
 18. H. Keith, J. Mitchell, Phil. Mag., **42**, 1331 (1951).
 19. S. Kurnick, J. Chem. Phys., **20**, 218 (1952).
-