

ELEKTRÓN-MIKROSKOPICKÉ ŠTÚDIUM ODPAROVÝCH ŠTRUKTÚR NaCl-KRYŠTÁLOV DOVOVANÝCH DVOJMOCNÝMI KATÍONMI

GABRIEL VLASÁK, Bratislava

ÚVOD

Bassett v práci [1] upozornil na to, že pri naparovaní zlata na štiepnu plochu NaCl dochádza k dekorovaniu štiepných stupňov kryštálikmi zlata. Tento jav využil Bethge [2] na štúdium tepelne leptaných kryštálov vo vysokom vákuu. Takýmto spôsobom študoval čiarový poruchy kryštálovej mriežky — dislokácie.

Typický príklad odparovej štruktúry čistého kryštálu zobrazuje obr. 1, kde vidieť leptovú spirálu okolo skrutkovej dislokácie s Burgersovým vektom



Obr. 1. Odparové štruktúry nedotovaného kryštálu NaCl. Odparovacie podmienky: vysoké vákuum, 475 °C, 30 min. Dekorácia zlatom, zväčšenie 25 000 ×.

rom α (100). Bethge tiež upozornil, že u $\text{NaCl} : \text{CaCl}_2$ kryštálov sa odparová štruktúra mení tak, že sa na lamelových hranách objavujú nepravidelnosti, o vplyve dvojmocných kationov na odparové štruktúry, študovali sme odparové štruktúry kryštálov dotovaných Mg , Be , Zn a Ba , ktoré sa od seba líšia iónovým polomerom.

EXPERIMENTÁLNY POSTUP

Kryštály sme vypestovali Kyropulsovou metódou v dusíkovej atmosfére. Kationy sme pridávali do taveniny v tvare chloridu príslušného prvku. Počet pridaných kationov určuje pomer:

$$A = \frac{\text{počet } \text{M}^{2+}}{\text{počet } \text{Na}^+}$$

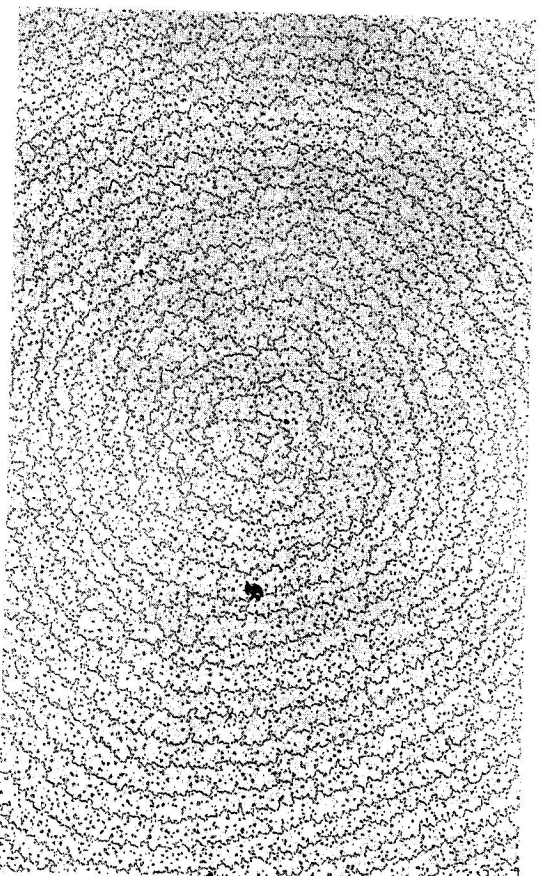
S tým istým druhom kationov sme vypestovali vždy tri kryštály s koncentračnými v tavenine $A = 10^{-5}$, 10^{-4} , 10^{-3} . Vypestované kryštály sme špeciálne netemperovali, ale sme ich ochladzovali súčasne s pecou. Toto ochladzovanie bolo pomerne rýchle. Takto získané kryštály sme potom tepelne leptali vo vysokom vákuu, rádu 10^{-5} torr.

Na získanie tohto vákuu sme použili ortuťovú difúziu vývevu s vymrazovateľnou a jednostrupňovú rotačnú olejovú vývevu. Pracovný priestor tvorila kovová príruha so skleným recipientom. Na príruhu sme umiestili zariadenie upevnili piecku, zhotovenú z medi a vyhrievanú kanálovým drôtom, v ktorej sa zohrievala vzorka. Na meranie sme použili NiCr-Ni termočlánok, vložený do otvoru v medenom bloku pece.

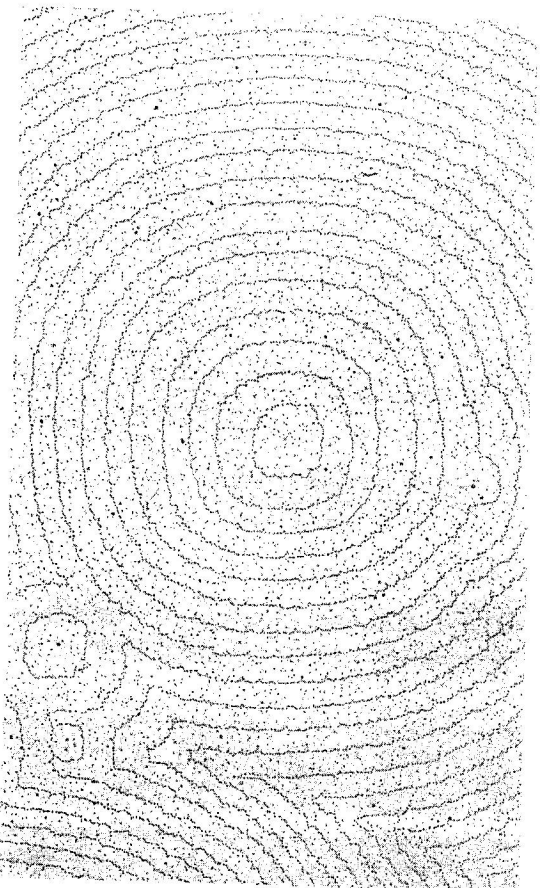
Pri práci sme postupovali takto: čerstvo odštiepený kryštál $12 \times 6 \times 3$ mm sme vložili do piecky. Pracovný priestor sa vyčerpá na vákuum cca 10^{-5} torr. Potom sme začali vyhrievať piecku až na teplotu $475-500$ °C. Pri tejto teplote sme kryštály temperovali asi 15—30 min. Po skončení temperácie sa piecka i kryštál pomaly ochladzovali. Keď klesla teplota na 200 °C, naparili sme zlato a po ňom uhlík. Naparenú uhlíkovú repliku so zlatom sme potom v deštilovanej vode od kryštálu oddelili a položili na elektrón-mikroskopickú nosnú sieťku a pozorovali elektrónovým mikroskopom.

VÝSLEDKY POZOROVANIA

Ako sme už uviedli, povrchovú štruktúru, ktorá vzniká pri tepelnom leptaní vo vysokom vákuu, podrobne opisuje práca Bethgeho [2].



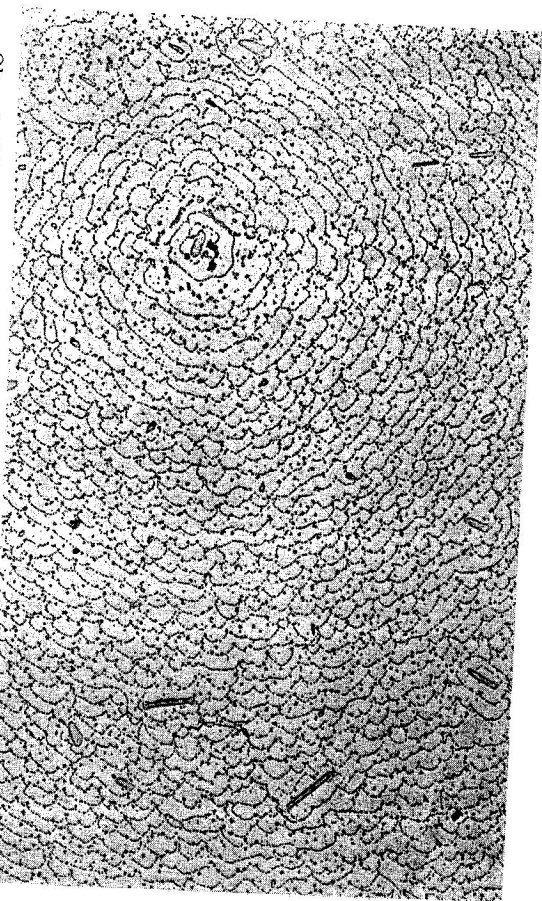
Obr. 2. Odparová štruktúra kryštálu $\text{NaCl} : \text{ZnCl}_2$, $A = 10^{-4}$. Odparovacie podmienky: vysoké vákuum, 475 °C, 30 min. Dekorácia zlatom, zväčšenie $20\,000\times$.



Obr. 3. Odparová štruktúra kryštálu $\text{NaCl} : \text{BaCl}_2$, $A = 10^{-5}$. Odparovacie podmienky: vysoké vákuum, 475 °C, 30 min. Dekorácia zlatom, zväčšenie $20\,000\times$.



Obr. 4. Odparová štruktúra kryštálu NaCl : BaCl₂, $A = 10^{-4}$. Odparovacie podmienky: vysoké vákuum, 475 °C, 30 min. Dekorácia zlatom, zväčšenie 20 000 X.



Obr. 5. Odparová štruktúra kryštálu NaCl : BaCl₂, $A = 10^{-3}$. Odparovacie podmienky: vysoké vákuum, 475 °C, 30 min. Dekorácia zlatom, zväčšenie 20 000 X.

Kryštály dotované Mg, Be a 10^{-5} a 10^{-4} Zn²⁺ z tohto hľadiska neukazujú pozorovateľný rozdiel odparových štruktúr od nedotovaných kryštálov. Naproti tomu kryštál dotovaný 10^{-3} Zn²⁺ značne porušuje lamelovú hranu: lamelová hrana je pilovito rozstrásaná nepravidielnymi výbežkami smerujúcimi do stredu odparovanej štruktúry. Zachováva sa však stredná vzdialenosť lamiel a na lamelách pozorujeme malé ostrovrčky vytvorené kryštalíkmi zlata (obr. 2). Pri kryštáloch dotovaných 10^{-5} Ba²⁺ pozorujeme zasa vytvorenie malých výbežkov, ktoré smerujú do stredu odparovanej štruktúry. I tu sa stredná šírka lamiel zachováva (obr. 3). Pri kryštáloch dotovaných 10^{-4} Ba pozorujeme podobne ako pri predošlom výbežky a malé ostrovrčky ako pri 10^{-3} Zn. Okrem toho sa tu vyskytujú i väčšie krúžky. Ich počet je najväčší v okolí hrnavej dislokácie. Vo väčšine týchto krúžkov sú v ich strede miesta, kde je zlato difúzne uložené — nedekoruje (obr. 4).

Zaujímavá je odparová štruktúra kryštálov dotovaných 10^{-3} Ba²⁺. Pozorujeme tu veľké množstvo malých ostrovrčkov, ktoré sú na špiči výbežku a pri postupe lamelovej hrany sa výbežok za nimi uzavrie a oni ostanú na lamele. Pritom ešte vidieť útvary tvaru tyčiriek, ktoré majú dĺžku asi 0,4—1,0 μm a šírku o 0,2 μm. Tieto útvary sú jasne ohraničené kryštalíkmi zlata a vo vnútri je zlato difúzne rozdelené (obr. 5). Tieto útvary sa nachádzajú v jadrách dislokácií, ale aj mimo dislokácie. V jadrách dislokácií však nemajú typický



Obr. 6. Odparová štruktúra kryštálu NaCl : BaCl₂, $A = 10^{-3}$. Odparovacie podmienky: vysoké vákuum, 500 °C, 15 min. Dekorácia zlatom, zväčšenie 12 000 X.

tyčinkový tvar, ale sú približne rovnaké všetky rozmery kolmé na dislokáciu čiaru. 1) Tyčinky sa vo väčšine prípadov orientujú v smeroch $\langle 110 \rangle$ (obr. 6).

DISKUSIA VÝSLEDKOV

To, že sa nedá pozorovať rozdiel tvaru odparových štruktúr kryštálov dotovaných Mg^{2+} a Be^{2+} a 10^{-5} a 10^{-4} Zn^{2+} od odparových štruktúr nedotovaných kryštálov, možno vysvetliť tým, že rozdeľovací koeficient tavenina: kryštal je pre tieto prvky pravdepodobne malý (pozri prácu [3]) a prímiesť sa iba v malej miere vstávajú do kryštálu. 2).

Merania vodivosti potvrdili predpoklad, že Mg^{2+} , Be^{2+} a 10^{-5} a 10^{-4} Zn^{2+} sa len v nepatrnom množstve nachádzajú v kryštáli. U dotácie 10^{-3} Zn^{2+} sa obraz odparových štruktúr mení. (Asi všetky prítomné OH skupiny už vstúpili do reakcie a časť prebytočného Zn sa mohla do kryštálu vstavať.) Vznik výbežkov na lamelovej hrane možno vysvetliť tak, že sú to miesta s väčšou väzbovou energiou, ako je v ostatnom kryštáli, a preto v nich dochádza k zabrzdeniu odparovacieho procesu (porovnaj Bethge [2]).

Tak možno vysvetliť aj ostrovrčeky. Vznikli už zvrchom ustupujúcej lamelovej hrany za výbežkom. Väššiu väzbovú energiu týchto miest vyvolávajú dvoj- mocné prímiesne ióny alebo celé skupiny prímiesnych iónov.

Pri kryštáloch dotovaných báriom dochádza ku zmene odparových štruktúr už pri koncentrácii $A = 10^{-5}$. Z práce Gründiga [3] je známe, že rozdeľovací koeficient tavenina: kryštal pre bárium je asi 0,6. Z toho vyplýva, že do kryštálu sa dosane pomerne dosť bária. Výbežky pri týchto kryštáloch sú menšie ako pri Zn. Môžeme to vysvetliť tak, že iónový polomer bária

1) O rozmeroch týchto útvarov v smere dislokáciej čiaru možno povedať iba to, že v jadre každej dislokácie pozorujeme tieto útvary, z čoho vyplýva, že budú pozdĺž celej dislokácie.

2) Bod tavenia $BeCl_2$ je $440^\circ C$ a bod varu $520^\circ C$; pre $ZnCl_2$ je bod tavenia $262^\circ C$ a bod varu $732^\circ C$. Pri teplote pestovania monokryštálu NaCl vyššej ako $801^\circ C$ pravdepodobne dochádza k ich odparovaniu z taveniny. Iné možné vysvetlenie môže dať práca J. Ecksteina a A. Bohúna [4]. V práci sa hovorí o tom, že v alkalickéj tavenine dochádza k reakcii medzi prímiesou a OH skupinami podľa vzorca



Pri teplote nad $400^\circ C$ totiž dochádza k hydrolyze s vodou nachádzajúcou sa na zrnkách NaCl alebo s vodou nachádzajúcou sa vo vzduchu. Vzniknuté kyselinky sú len veľmi málo v kryštáli rozpustné, a preto osávajú ako zvyšok v tavenine. Práve spomínané prvky majú veľkú snahu vstupovať do tejto reakcie.

je asi o 42 % väčší ako iónový polomer sodíka a deformuje tak veľmi mriežku. Vplyv iónového polomeru pôsobí proti dvojnásobnému náboju iónu. Tvorba obrázcov s difúzne rozloženým zlatom v strede krúžkov pri kryštáloch s 10^{-4} Ba^{2+} a tyčínok pri kryštáloch s 10^{-3} Ba^{2+} dokazuje, že sa na týchto miestach nachádza nejaká iná látka odlišná od NaCl.

Podobný nákaz na kryštáloch dotovaných 0,3 mol % $BaCl_2$ v tavenine pozorovali Kornfeld a Abaev [5] pomocou svetelného mikroskopu. Títo autori sa domnievajú, že tyčinkovité útvary sú dutiny v kryštáli. Argumentujú, že tu nemôže ísť o vyzrážaný $BaCl_2$, lebo tento by sa svetelným mikroskopom nedal pozorovať v dôsledku malého rozdielu indexov lomu monokryštálov $NaCl_2$ a NaCl.

Z našich pozorovaní jasne vyplýva, že ide o dutinu fázu.

ZÁVER

Z práce vyplýva, že deformačnou metódou a tepelným leptaním kryštálov možno získať presnejšie informácie o vstavbe cudzích iónov do mriežky a o ich vplyve na susedné ióny a o deformácii mriežky.

LITERATÚRA

- [1] Bassett E. A., Phil Mag. 3 (1968), 1042.
- [2] Bethge H., Phys. Status Solidi 2 (1962), 3.
- [3] Gründig H., Wassermann E., Zeitschrift für phys. (1963), 293.
- [4] Eckstein J., Bohún A., Hašek M., Wachtl Z., Sborník referátov seminára o monokryštáloch v Turnove 1963, 40.
- [5] Абаев М. И., Коерфельд М. И., Физика твёрдого тела 7 (1965), 2809.

Došlo 7. 3. 1967

Fyzikálny ústav SAV,
Bratislava

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG
DER ABDAMPFSTRUKTUREN
DER MIT ZWEIWERTIGEN KATIONEN DOTIERTEN
NaCl-KRISTALLE

Gabriel Vlasák

Zusammenfassung

In der Arbeit wird die beim Studium von Abdampfstrukturen im Hochvakuum thermisch geätzter NaCl-Kristalle benutzte Experimentalltechnik beschrieben. Ferner erörtert man die Ergebnisse der Untersuchung von Abdampfstrukturen der mit zweiwertigen Kationen (Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+}) dotierten NaCl-Kristalle. An den Abdampflamellen zeigen sich charakteristische Veränderungen, die den eingebauten Fremdkationen zuzuschreiben sind und bei höheren Konzentrationen von Ba^{2+} wurde orientiertere Präzipitation festgestellt.