

05.3; 07

© 1993

НИТЕВИДНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ОКИСИ СЕРЕБРА

В.А. В о л л, А.В. С т р у ц

Различные формы фотоиндуцированной перекристаллизации, в частности нитевидная кристаллизация, наблюдались в полиморфных кристаллах и стеклах с высоким уровнем катионной подвижности. Результатом облучения было не только увеличение концентрации собственных точечных дефектов, но и образование квазижидкостной фазы, что указывало на парожидкостный механизм кристаллизации [1, 2]. Взаимосвязь между способностью соединения к структурным изменениям, ионной подвижностью и фотоиндуцированной нитевидной кристаллизацией (ФНК) подтверждалась повышением эффективности последней при искусственном увеличении концентрации структурных дефектов (нагрев, механическое воздействие, измельчение). Так в полиморфном CdS ФНК происходит в кристаллах с высоким уровнем структурных дефектов, но существенно реже по сравнению с таковой в AgI . В $AgBr$ эффективность ФНК сопоставима с таковой в AgI при гетеровалентном легировании [3]. С другой стороны, следствием легирования является не только рост катионной подвижности, но и изменение структуры $AgBr$ в ЦК или ОК [4]. Собственно процесс ФНК был рассмотрен для AgI исходя из локального фотоиндуцирования γ - AgI в β - AgI [5]. Суть процесса ФНК, наиболее характерным признаком которого является видимое увеличение объема вещества, состоит в генерации галоидосеребряных молекулярных комплексов $Ag_2^+I^0$ и $Ag_3^+I_2^-$ в областях с относительно высокой концентрацией собственных точечных дефектов и последующей упорядоченной кристаллизацией молекулярных ионов непосредственно в структуре матрицы или на ее поверхности [6]. В рассмотренной модели структуры нитевидных кристаллов (НК) продольные цепочки состоят из молекулярных ионов Ag_2^+ или Ag_3^+ , объединенных ковалентно с I^0 вдоль оси НК и с I^- или с I_2^- для НК цилиндрической и плоской формы соответственно, ионной связью в поперечной плоскости. Взаимодействие между цепочками электростатическое, опосредовано через I^0 , что определяет слоистость нитей, их гибкость и отсутствие кристаллографической огранки.

В этой связи целесообразно рассмотреть ФНК в кристаллах Ag_2O [6], в которых, в отличие от AgI или Ag_2S , низкий уровень катионной подвижности, а структурные изменения известны лишь в условиях всестороннего сжатия [7] или низких температур [8], когда нет роста ионной подвижности. Энергетический уровень облучения, при котором происходит прямой фотолиз Ag_2O до серебра (около 1.0 Вт/см^2 и зависит от энергии возбужденных квантов),

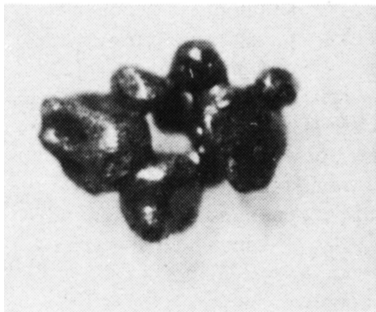


Рис. 1.

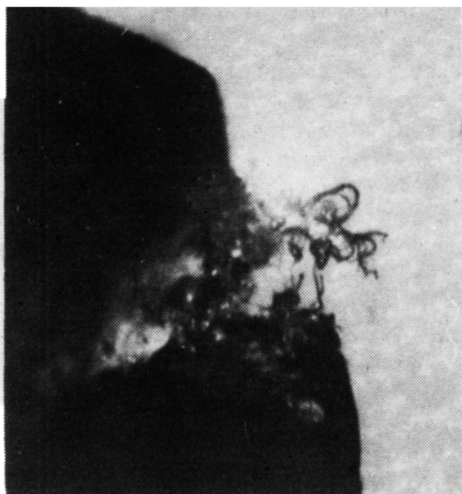


Рис. 2.

сопоставим с таковым для $AgHal$, то есть можно допустить, что НК окиси серебра также включают молекулярные серебряные ионы.

Кристаллы Ag_2O (линейные размеры 0.1–2 мм) облучались полным спектром Hg – низкого давления и Xe – ламп при мощности облучения 0.1–1.0 Вт/см², где верхний энергетический уровень освещенности критический, то есть когда происходит поверхностное серебрение кристаллов. Доза УФ излучения в спектре изменялась использованием кювет из материала с различным пропусканием УФ света. Морфологические изменения наблюдаются за период облучения от нескольких часов до нескольких суток. В начале происходит размывание огранки вплоть до сферической формы. На рис. 1 представлен ансамбль частиц с формой, близкой к сферической, полученный облучением поликристалла Ag_2O . Напротив, в монокристаллах фотоаморфизация сопровождается залечиванием структурных макродефектов огранки. Аморфизация структуры проявляется также в виде коричневой или бесцветной пленки со свойствами вязкой жидкости. При наличии градиента температур по длине кварцевой ампулы на ее стенках наблюдается образование коричневого налета из аморфизированной окиси серебра, а также коричневых или бесцветных капель, впоследствии приобретающих стеклообразную структуру.

В отличие от AgI , серебряные нити в Ag_2O гибкие и имеют толщину в пределах нескольких микрон (рис. 2). Они образуются лишь в случае облучения Xe – лампой, когда воздействующий поток содержит не менее 0.5% квантов с энергией более 4.0–4.2 эВ. Медные нити с такими характеристиками кристаллизуются из сверхстехиометрического по Cu Cu_2Se [9] или термоаморфизированного CuI .

Тем самым, в Ag_2O твердый раствор может формироваться локально или во всем объеме, а его состав зависит от спектрального состава воздействующего светового потока.

Основная масса нитей из Ag_2O — двухкомпонентного состава (серебро и кислород), а их геометрические размеры и форма (рис. 3) совпадают с таковыми для нитей состава AgI [1, 6]. В рассматриваемом случае нитевидные кристаллы отличаются меньшей гибкостью. Наблюдаются преимущественно черные, коричневые или бесцветные нити, причем последние могут быть как прозрачными, так и молочно-белыми. На рис. 4 представлена бесцветная нить, выросшая из частицы Ag_2O , аморфизированной до стеклообразного состояния. Окрашенные нити в Ag_2O наблюдаются значительно реже по сравнению с AgI , причем, как и в случае с AgI , нити цилиндрической формы имеют однородную окраску, а нити плоской формы в сечении — очаговую [1, 2, 6]. Черные и коричневые нити могут обесцвечиваться. На рис. 5 представлена черная нить с бесцветным участком, длина которого увеличивается со временем. Этот результат означает, что состав и структура черных, коричневых и бесцветных нитей могут совпадать, а изменение цветности связано с большим или меньшим $d-d$ взаимодействием.

При нагревании до $150-200^\circ C$ цилиндрические НК плавятся, причем в бесцветных расплав приобретает коричневую окраску. Объем расплава нитей цилиндрической формы сопоставим с исходным объемом нитей. При нагреве выше $200-250^\circ C$ нити термализуются до пористой окиси серебра или фрактальных частиц серебра. При нагревании нитей плоской формы до $150-200^\circ C$ происходит их термализм до серебра. Объем капель серебра, полученных при термализме плоских нитей, в 25–30 раз меньше объема нитей. Тем самым, представленные объемные соотношения подтверждают молекулярную природу структуры НК [6]. В данном случае, так же как и для НК состава AgI , наблюдается расчехление на концах цилиндрических нитей, а также вторичная нитевидная кристаллизация.

Прямой фотолит Ag_2O видимым светом при пороговой мощности облучения соответствует ионизации основной массы анионов, и тогда при тетраэдрическом расположении Ag^+ в структуре куприта и вследствие сильного $d-d$ взаимодействия в катионной подсистеме будут формироваться ГЦК-ячейки Ag_6 . Из стехиометрии состава на 2 Ag_6 приходится 3 O_2 , следовательно, в отличие от фотолита в $AgNaI$, образование молекулярного аниона в Ag_2O возможно лишь на заключительной стадии формирования устойчивого Ag_n , причем высокая стабильность пленки фотолитического серебра на поверхности Ag_2O соответствует ее электроотрицательности по отношению к кристаллу.

Тем самым, при последовательном образовании бинарных и тройных молекулярных серебряных ионов они ассоциированы с O^- , а конечной стадией этого процесса является комплексная молекула $Ag_6^+O^-$ и O_2 .

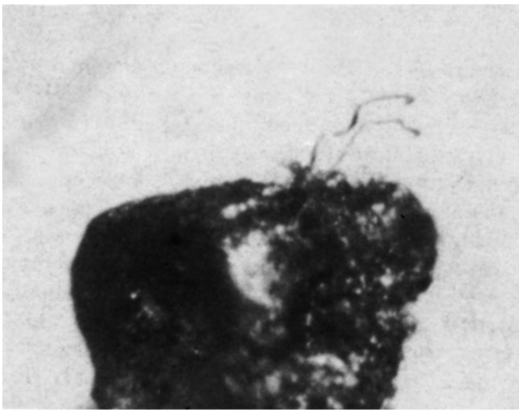


Рис. 3.

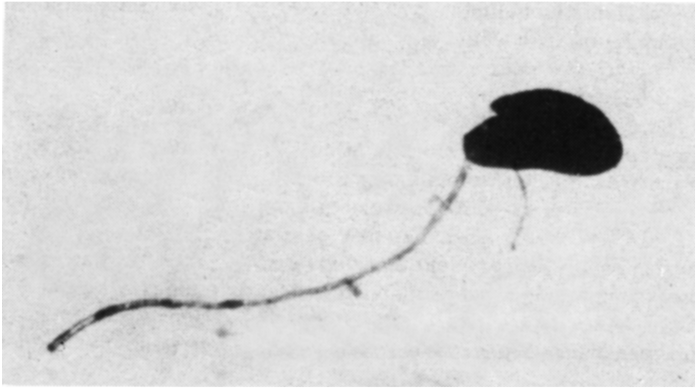


Рис. 4.



Рис. 5.

В том случае, когда объединение $nAg_3^+O^-$ развивается по пути нитевидной кристаллизации из электронейтральности и стехиометрии состава следует, что структурная единица НК должна соответствовать $2(Ag_3^+O^-)O^0$, т.е. как I^0 в случае AgI , в нитях состава Ag_2O атомарный кислород располагается между концами четырех Ag_3^+ , обеспечивая ковалентную связь по длине НК, а O^- располагается между центрами пар Ag_3^+ , обеспечивая ионную связь. Вследствие малых размеров O^0 его положительный заряд экранируется d -орбиталями Ag^+ 4-х молекулярных ионов. В этой модели электростатическое взаимодействие между молекулярными цепочками возможно только между O^- , расположенными с O^0 вдоль оси НК, и центром O^0 в окружении $d-s$ гибридизированных электронных уровней и тогда гексагональная плотнейшая упаковка энергетически выгодней (ромбоэдрическая симметрия). По аналогии с AgI структурная единица $2(Ag_3^+O^-)O^0$ соответствует нитям плоской формы.

Цепочкам с бимолекулярными серебряными ионами соответствует структурная единица $4Ag_2^+ 2O^0 2O^-$, совпадающая со структурной единицей в НК цилиндрической формы состава AgI с той разницей, что O^- расположен в центре куба, образованного четырьмя O^0 в окружении d -орбиталей Ag^+ , что отвечает ГЦК-структуре.

В принципе, состав НК может соответствовать AgO или Ag_3O_2 как результат фотолитического связывания адсорбированного кислорода и последующего образования диполя $^+AgO^-$ с сильной ковалентной связью. Однако в данном случае $Ag_2^+O^-$ и $^+AgO^-$ ориентированы взаимоортогонально, что исключает образование молекулярных цепочек. Из соображений симметрии диполь $^+AgO^-$ не может быть вписан и в структуру $nAg_3^+O^-$. Более подробно фоторастворение кислорода в Ag_2O будет рассмотрено в отдельном сообщении.

В рамках рассмотренной модели структуры НК состава Ag_2O меньшая эффективность поверхностной металлизации объясняется меньшей подвижностью атома кислорода в окружении $d-s$ гибридизированных электронов Ag^+ . Обесцвечивание черных НК означает, что в результате фотовозбуждения s -электронов молекулярных ионов происходит разделение d - и s -электронных уровней как результат большего $p-d$ взаимодействия, что эквивалентно увеличению электроотрицательности O^0 . Подтверждением этого может быть сохранение прозрачности расплава нити, если температура не превышает $200^\circ C$, в отличие от нитей состава AgI , где изменение цветности происходит уже на момент расплава (около $150^\circ C$).

Если считать установленным, что проводимость в купратных ВТСП-керамиках осуществляется в цепочках $Cu-O$ и учитывая, что Ag_2O и Cu_2O изоморфны, а также, что ФНК отмечена и в CuI , то НК состава Ag_2O могут служить удобным объектом для исследования скачков электропроводности в зависимости от внешних воздействий.

Авторы благодарят Б.С. Куликина за оказанное содействие.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 10. С. 140.
- [2] Б а р м а с о в А.В., Р е з н и к о в В.А. // Вестн. ЛГУ. 1990. Сер. 4. В. 2. С. 110.
- [3] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2040.
- [4] В о л л В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 23. С. 43.
- [5] Б а р м а с о в А.В., Р е з н и к о в В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 1. С. 41.
- [6] Р е з н и к о в В.А., С т р у ц А.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 6. С. 43.
- [7] W e r n e r A., H o s h h e i m e r H.D. // Phys. Rev. B. 1989. V. 25. N 9. P. 5229.
- [8] К р е й н г о л ь д Ф.И. и др. // ФГТ. 1978. Т. 20. № 7. С. 2191.
- [9] К о р ж у е в М.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 56. В. 4. С. 797.

Поступило в Редакцию
25 декабря 1992 г.