

05;06;07;12

## Фотостимулированный рост нитевидных кристаллов в суперионных кристаллах типа AgI

© И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, Д.А. Цаган-Манджиева

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: bono1933@mail.ru

(Поступило в Редакцию 11 мая 2011 г.)

Исследован рост нитевидных кристаллов (НТК) в объеме и на поверхности суперионных кристаллов (AgI, CuI, Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>) при облучении их светом различного спектрального состава при температурах ниже и выше суперионного фазового перехода. Методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и методом фотолюминесценции изучены химический состав, свойства и структура НТК. Обсуждены механизм фотостимулированного роста НТК в полупроводниковых соединениях с высокой ионной подвижностью, а также роль „расплавленной“ катионной подрешетки в процессе зарождения и роста НТК.

### Введение

Процессы роста нитевидных кристаллов (НТК) на поверхности твердых тел многие годы являются предметом теоретических и экспериментальных исследований [1]. Особый интерес представляет механизм образования НТК в суперионных проводниках (СИП), характеризующихся структурным разупорядочением одной из ионных подрешеток, в которых, как показано в работах [2–5], скорости возникновения и роста НТК превосходят таковые в материалах с обычной ионной проводимостью. В настоящей работе исследуется фотоиндуцированный рост нитевидных образований („усов“) на поверхностях монокристаллов СИП типа AgI (AgI, CuI, RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>), для которых характерно полное разупорядочение катионной подрешетки серебра (меди).

### Методика

Рост нитевидных кристаллов инициировался экспонированием образцов импульсным азотным лазером ( $\lambda = 337$  nm), He–Cd-лазером ( $\lambda = 441.6$  nm) и источниками сплошного света. Исследования нитевидных кристаллов в RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> и CuI проводились при комнатных температурах, рост НТК в AgI изучался в температурном интервале от комнатной до температур, превышающих температуру фазового суперионного перехода в этом соединении ( $T_c = 147^\circ\text{C}$ ). Для изучения морфологии, структуры и химического состава „усов“ использовались оптический микроскоп Zeiss Axio Imager, сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 40VP и просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 200FE. Спектры фотолюминесценции регистрировались при  $T = 77$  K при возбуждении излучением азотного лазера ( $E_{ex} = 3, 68$  eV).

### Экспериментальная часть

В ходе исследований выявлено, что на поверхностях монокристаллов всех изученных соединений вследствие облучения фиксируется образование нитевидных кристаллов.

Анализ химического состава нитевидных образований показал, что при разных типах освещения в указанном интервале температур на поверхностях всех изученных нами суперионных проводников формируются нити солевого состава — иодистого серебра в монокристаллах RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> и AgI и иодистой меди в монокристаллах CuI. В эксперименте не были зафиксированы металлические нити. Условия эксперимента влияли на длительность инкубационного периода (время между началом облучения кристалла и появлением на его поверхности „уса“), на их скорость роста и морфологию. Наиболее медленный рост НТК и самый длительный инкубационный период наблюдались при облучении кристаллов сплошным светом лампы накаливания. В этом случае после облучения поверхности монокристаллов AgI в течение 10 min и последующего хранения в темноте НТК обнаруживались спустя длительное время — от нескольких часов до нескольких дней.

Корреляция между местом облучения и местом выхода „усов“ из кристалла, как и зависимости характера фотоиндуцированного роста от направления облучения по отношению к кристаллографическим осям родительского кристалла, обнаружено не было. Чаще всего „усы“ росли на поверхности, противоположной облучению. Было установлено, что все нити растут от основания. Нити обладали большой прочностью и эластичностью и с трудом отделялись от родительского кристалла.

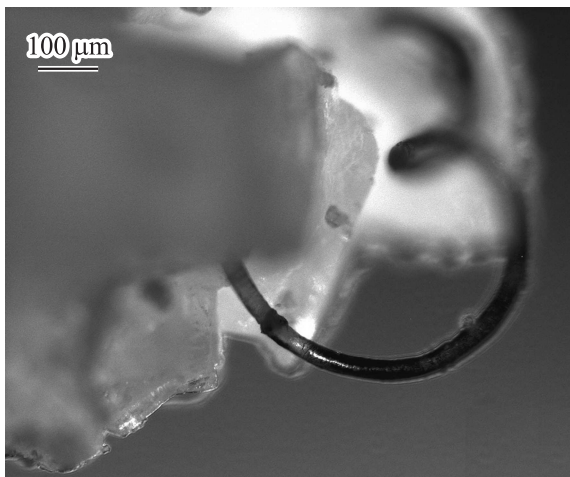
В случае AgI, для которого наиболее детально изучался процесс образования „усов“, наблюдались 2 типа образований:

а) цилиндрической формы, в сечении круглые с диаметром 30–40  $\mu$  или слабо эллиптические;

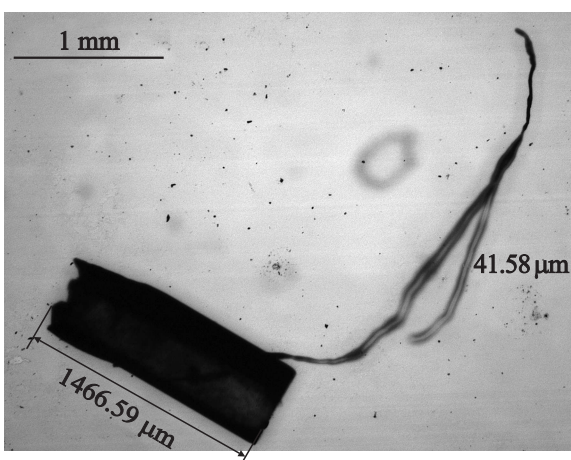
б) ленточные, плоские и закрученные, с типичными размерами  $\sim 50 \mu$  шириной и толщиной 1.5 и  $3 \mu$ .

Иногда на одном кристалле выростали нити обеих форм, но в наиболее совершенных монокристаллах выростал „ус“ ленточной формы. Длина нитей часто превышала размер монокристалла, максимальные наблюдаемые размеры — 4–5 мм. Следует отметить, что для других соединений размеры НТК были примерно теми же. Исследования нитей на просвечивающем электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом Zeiss Libra 200FE показали, что НТК имеют кристаллическую структуру.

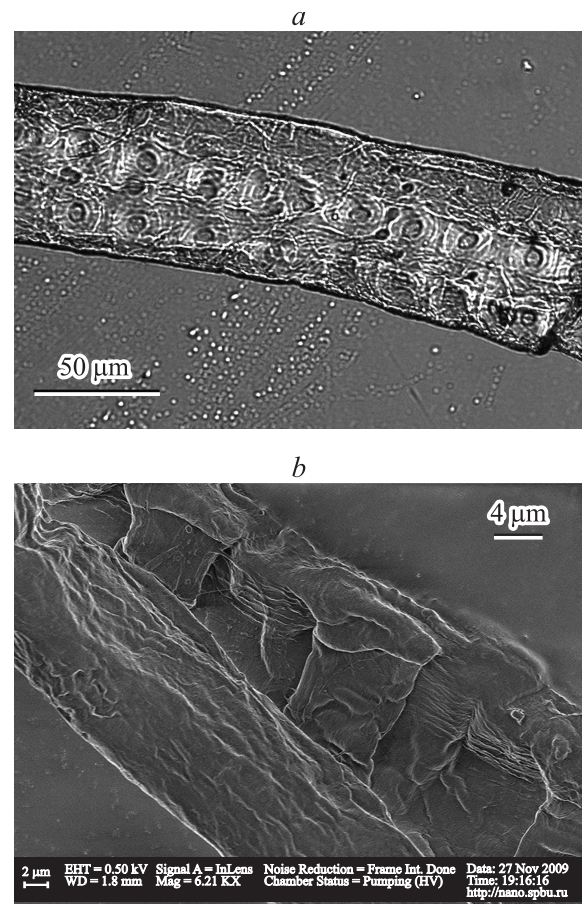
На рис. 1 и 2 изображения нитей цилиндрической и ленточной форм соответственно, полученные с помощью оптического микроскопа Zeiss Axio Imager. На



**Рис. 1.** Фотографическое изображение нитевидного кристалла AgI цилиндрической формы на поверхности монокристалла AgI, полученное с использованием оптического микроскопа Zeiss Axio Imager.



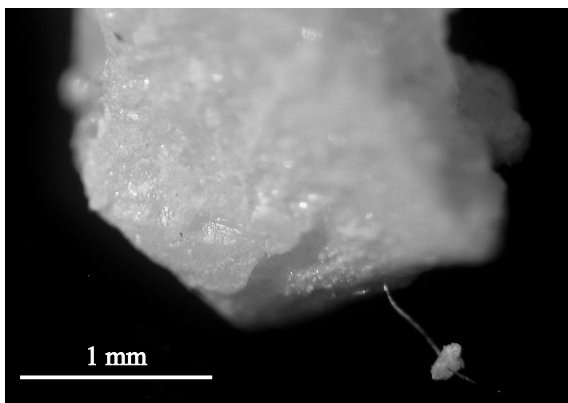
**Рис. 2.** Фотографическое изображение нитевидного кристалла AgI ленточной формы на поверхности монокристалла AgI, полученное с использованием оптического микроскопа Zeiss Axio Imager.



**Рис. 3.** Фотографические изображения ленточного НТК, полученные с использованием микроскопа Zeiss Axio Imager (a) и сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP (b).

рис. 3 — изображения ленточного „уса“ при большом увеличении, полученные на оптическом микроскопе (рис. 3, a) и на сканирующем электронном микроскопе Zeiss ORION (рис. 3, b). Видно (как и на рис. 2), что в поперечном сечении лента неоднородна по толщине — толщина по краям заметно больше, чем в средней части. Видно также, что в средней части по всей длине между хорошо обозначенными утолщениями по краям наблюдается регулярная структура — ряд приблизительно одинаковых по форме и размеру цилиндрических образований, повторяющихся с периодом  $\sim 20 \mu$ . Диаметр образований —  $6-7 \mu$ . Иногда на некоторых участках нити видны два параллельных ряда подобных образований. Природа их требует дальнейших исследований, но не исключается, что подобная структура связана с зарождением новых нитей.

При температуре выше температуры фазового перехода в разупорядоченную модификацию скорость фотоиндуцированного роста нитевидных кристаллов резко возрастает. На поверхностях AgI, находящегося в суперионной фазе, скорость роста почти на 2 порядка выше скорости при комнатной температуре. Для AgI



**Рис. 4.** Изображение монокристалла AgI с образовавшимся на его поверхности ленточным НТК. Изображение получено с использованием оптического микроскопа Zeiss Axio Imager.

при облучении азотным лазером это  $\sim 20$  и  $0.3$  mm/min соответственно. Кроме того, наблюдается существенное уменьшение инкубационного периода, иногда инкубационный период практически отсутствует, нити растут в процессе облучения. Подобное поведение для кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , существующего в суперионном состоянии уже при  $T > 122$  К, наблюдается при комнатной температуре.

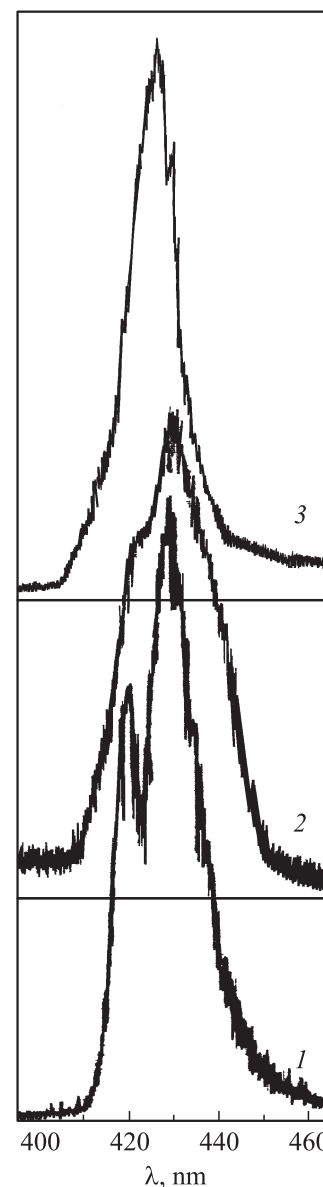
Было обнаружено, что появление нитевидного кристалла на поверхности сопровождается частичным разрушением исходного кристалла в месте выхода, иногда на вершине НТК оставался отделившийся от основного кристалла кусок (рис. 4). Этот рисунок иллюстрирует также тот факт, что нитевидные кристаллы растут от основания.

Было установлено, что нити, образованные в результате облучения монокристаллов в суперионном  $\alpha$ -состоянии ( $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при комнатной температуре и AgI при температурах выше  $150^\circ\text{C}$ ), преимущественно цилиндрического типа и имеют черный цвет. В случае AgI они остаются черными и после охлаждения до комнатной температуры, в то время как исходные монокристаллы, слегка изменившие цвет после ФП, возвращаются к первоначальному желтому цвету. Как и желтые „усы“ AgI, растущие при комнатной температуре (их цвет мало отличается от цвета исходных кристаллов), черные „усы“ обладали большой прочностью.

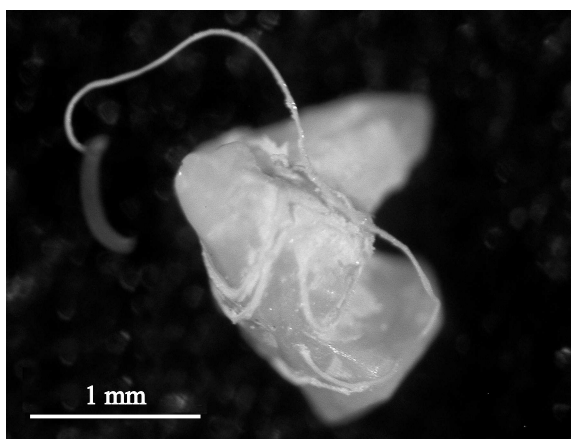
При  $T = 77$  К были исследованы спектры фотолюминесценции (СФЛ) желтых и черных ленточных НТК AgI и СФЛ исходных монокристаллов иодистого серебра. Как известно [6], СФЛ монокристаллов при 77 К состоят из полос излучения с максимумами в спектральном диапазоне 420–430 nm, приписываемых экситонному излучению, полос с максимумами 431 и 435 nm, предположительно связанных с избыточным содержанием серебра в решетке, и полосы с максимумом  $\sim 450$  nm, обусловленной присутствием в образцах вакансий се-

ребра. Результаты исследования показали, что спектры желтых и черных нитей (рис. 5, кривые 2 и 3) слабо различаются между собой и принципиально не отличаются от СФЛ исходных монокристаллов (рис. 5, кривая 1). По сравнению со СФЛ монокристаллов спектры „усов“ размыты, экситонная структура хуже разрешена. Структура спектров не противоречит предложенному выше объяснению черного цвета НТК.

Изучение структуры исходного кристалла до и после образования НТК показывает, что после выхода нитей на поверхность в объеме кристалла могут оставаться нити с размерами, сильно превосходящими вытолкнутую на поверхность часть. На рис. 6 приведено полученное



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции при  $T = 77$  К монокристалла AgI (кривая 1), выросшего на его поверхности нитевидного кристалла желтого цвета (кривая 2) и НТК черного цвета (кривая 3).



**Рис. 6.** Изображение кристалла AgI с НТК на поверхности после травления кристалла (оптический микроскоп Zeiss Axio Imager).

с помощью оптического микроскопа изображение кристалла AgI с „усом“ на поверхности после травления кристалла в насыщенном растворе KI. Отчетливо видны место выхода нити на поверхность и группа НТК, оставшаяся внутри исходного кристалла и обнажившаяся на поверхности травления. На некоторых изображениях, полученных после травления засвеченных кристаллов, хорошо видны внутренние полости, на стенках которых можно заметить ростки нитей.

## Обсуждение результатов

Рост новой кристаллической структуры в приповерхностном слое кристаллов галогенидов серебра под воздействием света хорошо известен. Согласно теории фотолитического разложения кристаллов [7], в отдельных участках галогенидов серебра, содержащих дефекты кристаллической решетки, называемые центрами чувствительности, образуются малые кластеры серебра.

Формирование кластеров идет путем многократного повторения актов последовательного захвата центрами образованных светом и находящихся вблизи межузельных ионов серебра подвижных электронов.

Параллельно за счет диффузии положительных дырок вблизи поверхности оказываются атомы галоида. Поскольку дырки обладают значительно меньшей подвижностью, чем электроны, к этому моменту серебряные кластеры достигают значительных размеров.

Следующим этапом является процесс восстановления — атомы галоида, встречаясь с частицами (кластерами) серебра, окисляют их, формируя мелкие поликристаллические частицы AgHgI, в нашем случае AgI. Такой процесс легко наблюдается на поверхности галогенидов серебра при облучении их видимым светом.

Очевидно, что крупные образования новой кристаллической фазы могут создаваться только на поверхностях

или в любом свободном пространстве, достаточно близком к поверхности, вблизи внутренних полостей.

В последнем случае рост будет происходить в ограниченной геометрии, в объеме этой полости и, скорее всего, при наличии одного центра кристаллизации. В отличие от большого количества мелких частиц, характерного для приповерхностного роста, можно ожидать формирования монокристаллической фазы, морфология которой может зависеть от формы и объема полости.

Увеличение размеров новой фазы приводит к напряжениям и искажениям кристаллической решетки исходного кристалла, в результате чего новообразование вырывается на поверхность через поры, трещины, образуя наблюдаемые нитевидные кристаллы. Взрывной характер выхода нитевидных кристаллов на поверхность отчетливо проявляется в эксперименте (рис. 4).

СФЛ нитей, как и проведенные измерения их электронной проводимости, показали, что черный цвет НТК не связан с их металлической природой. Окраску НТК после облучения монокристаллов в суперионной фазе можно связать с сильным нарушением стехиометрии в них в пользу избытка серебра. Очевидно, нарушение стехиометрии присуще и „холодным“ НТК, но при облучении кристаллов при температурах выше температуры суперионного перехода, когда подвижность мобильных ионов серебра и, как следствие, скорость роста нитей вырастают на порядки, дефицит иода становится сильнее. Как известно, при комнатных температурах иодистое серебро обладает значительно меньшей фоточувствительностью по сравнению с AgBr и AgCl. Облучение иодистого серебра ультрафиолетовым лазером в течение нескольких дней вместо характерного для других галогенидов серебра почернения проявляется как едва заметное потемнение. Однако возросшая дефектность образовавшихся в суперионной фазе нитей приводит к заметному увеличению фоточувствительности, к образованию под действием света большого количества зерен фотолитического серебра на поверхности и видимому почернению. Этот результат хорошо согласуется с обнаруженным на фотоэмульсиях на основе суперионного  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  резким увеличением почернения при достижениях  $T_c$  [8].

Следует подчеркнуть, что описанный процесс роста НТК в изученных кристаллах, исключая механизм зарождения, в основных чертах аналогичен наблюдаемому в другом суперионном соединении  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  процессу роста металлических (медных) нитей. В последнем случае в отличие от СИП типа AgI, где процесс роста нитей инициировался светом, рост медных нитей в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  наблюдался в пересыщенном медью образце при сжатии [4], высокотемпературном отжиге [3], и в процессе пластической деформации образца [5]. Как и в изученных нами кристаллах, в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  нитевидные медные кристаллы (металлические), образуясь в объеме образцов (корневая система нитей, как и в AgI, углублена в толщину образца на расстояние до 1, реже 3–5, диаметра), росли от основания с последующим

выталкиванием на поверхность. При этом напряжения, стимулирующие выделения Cu из образца, оказывались в случае пластической деформации существенно выше приложенных. Скорость роста медных нитей в суперионной фазе  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  была одного порядка со скоростью роста нитей в AgI при температурах выше фазового перехода в суперионное состояние. И в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , и в изученных нами суперионных кристаллах фактором, определяющим скорость роста, была высокая подвижность мобильных ионов.

## Заключение

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что под действием света на поверхности монокристаллов исследованных суперионных проводников типа AgI при всех изученных температурах образуются нитевидные кристаллы солевого состава.

Установлено, что ни кинетика, ни морфология, ни состав нитей не зависят от спектрального состава индуцирующего рост нитей излучения.

Изучение процесса роста НТК на поверхности AgI в диэлектрической и суперионной фазах установило особенности, обусловленные высокой концентрацией подвижных ионов Ag, в частности резкое усиление фоточувствительности нитей, выросших в суперионной фазе.

В работе использовались приборы Междисциплинарного ресурсного Центра по направлению „Нанотехнология“ СПбГУ. Авторы благодарят сотрудников Центра за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР из средств Санкт-Петербургского государственного университета (грант 11.37.21.2011).

## Список литературы

- [1] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [2] Kartuzhanski A.L., Novikov B.V., Reznikov V.A. // J. Inf. Mater. 1990. Vol. 18. P. 409.
- [3] Коржуев М.А., Банкаина В.Ф., Абрикосов Н.Х., Аракчеева А.В., Лобзов М.А. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 797.
- [4] Коржуев М.А. и др. // ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 1. С. 9–13.
- [5] Коржуев М.А. // Физика и химия обработки материалов. 1993. Т. 5. С. 193.
- [6] Лидер К.Ф., Новиков Б.В. // Вестн. ЛГУ. 1963. Т. 10. С. 45-51.
- [7] Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1950. 304 с.
- [8] Акоюн И.Х., Картужанский А.Л., Кудряшева Л.К., Новиков Б.В., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 6. С. 354.