

05.3; 12

© 1993

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В МИКРОКРИСТАЛЛАХ ОКИСИ СЕРЕБРА

В.А. Волл, А.В. Струц

Окись серебра может образовываться на поверхности серебра при его контакте с кислородом воздуха [1], в частности, на поверхности фотографических микрокристаллов (МК) $AgHal$, подверженных облучению, как результат взаимодействия каталитически активных частиц Ag_n с адсорбированным кислородом. Так, фотолитические иглы серебра, получаемые при моделировании фотопротекса на макрокристаллах $AgHal$, покрыты пленкой Ag_2O [2, 3]. В результате поверхностного окисления снижается величина положительного заряда на свободном конце иглы, т.е. характеристика, непосредственно определяющая ее каталитическую активность. При осаждении тонких пленок серебра или мелкодисперсного серебра из растворов последние необходимо подкислять для предотвращения образования Ag_2O [1]. Частицы Ag_2O могут служить центрами кристаллизации для серебра или его солей. Так, при фотогенерации серебра из отработанных фиксажных растворов состав осадка включает в себя Ag , Ag_2O и Ag_2S при $pH > 8.0$ [4]. Если в серебряных контактах окисление поверхности не приводит к существенному изменению их электропроводящих свойств вследствие термической неустойчивости Ag_2O [1] или его относительно высокой электропроводности [5], то в фотографических МК, зеркальных покрытиях или тонкопленочных токопроводах поверхностное или объемное окисление приведет к существенному изменению технологических параметров материала. В то же время пленка или частицы Ag_2O фотолизируются до серебра, что может быть использовано для частичного восстановления свойств исходного материала, при этом может нарушаться однородность структуры слоя. Вследствие того, что фотолитические свойства вещества в микро- и макроскопическом состоянии могут существенно отличаться [6], а фотолиз серебряных солей необязательно завершается образованием частиц серебра [2, 6], представляет интерес исследование фотолиза МК Ag_2O . В настоящей работе рассматриваются МК, выращенные в объеме тонкопленочной желатиновой матрицы на оптически прозрачной подложке [7]. Выбор методики синтеза определяется тем, что в объекте, получаемом таким методом, несущая матрица практически не влияет на свойства МК, а их средний размер может регулироваться в пределах 0.005–0.15 мкм. Кроме того, по аналогии с МК AgJ , полученных тем же методом, фотолиз происходит в объеме МК и обратим, что отвечает большей стабильности МК и, соответственно, получению более достоверных данных.

Для синтеза МК Ag_2O использовалась традиционная реакция химического обмена при взаимодействии растворов $AgNO_3$ и $NuOH$ [1], которая осуществлялась осаждением соли серебра в желатиновой матрице и последующей направленной диффузией раствора щелочи. Размер МК регулировался концентрацией вещества в растворе и скоростью диффузии. Полученные образцы оптически прозрачны и имеют коричневую окраску. Размер МК определялся с помощью просвечивающей электронной микроскопии, когда происходит прямой радиолитический МК и образуются сферические частицы серебра [6]. Дополнительно средний размер радиолитических частиц серебра контролировался по характерным спектрам поглощения [8]. В пересчете на постоянные кристаллических решеток серебра и окиси серебра средний размер МК последней в полученных образцах оценивается в пределах 7–30 нм. Разброс размеров частиц радиолитического серебра в одном образце не более двухкратного. В одной полости желатиновой матрицы может сформироваться несколько МК, контактирующих или нет между собой. В отдельных образцах, преимущественно с относительно большим средним размером МК, на свету наблюдается очаговое окрашивание слоя в голубые и синие тона, а также увеличение отражательной способности слоя до 50–70%, что соответствует тонким пленкам гранулянтного серебра со средним размером частиц около 50 нм [9]. Образцы просветляются в водном растворе аммиака, являющимся тестовым реагентом для Ag_2O [1]. Время просветления колеблется от нескольких минут до 10 часов для образцов с относительно малым размером МК.

Спектры поглощения записывались при 290 К на двухлучевом спектрофотометре SPECOPD–UV VIS. На рис. 1 представлен общий вид спектра поглощения эмульсионных МК в спектральной области 270–850 нм. Характерной спектральной особенностью для всех образцов является широкая полоса в области 370–470 нм, максимум которой батохромно смещается от 420 до 445 нм по мере увеличения среднего размера МК в образце.

На рис. 2 представлен участок спектра (370–500 нм) для трех образцов, отличающихся средним размером МК. Пунктирная кривая соответствует разностному спектру для одного из образцов (в канал сравнения помещается аналогичный образец с меньшей плотностью МК в несущем слое). Для разных образцов, помимо батохромного смещения максимума полосы, одновременно наблюдается относительный рост поглощения в УФ- и красной областях спектра. Относительно низкий уровень поглощения для образцов с большим размером МК, наиболее вероятно, является следствием методики синтеза, когда для увеличения размера МК замедляется процесс кристаллизации уменьшением концентрации вещества в кристаллообразующих растворах и скорости диффузии.

Оптический размерный эффект аналогичен наблюдаемому в образцах с МК AgI [6] и МК CdS . В предельном случае, когда средний размер МК превышает 40–45 нм, кривая спектра принимает вид, характерный для непрямого края поглощения Ag_2O [5, 10]

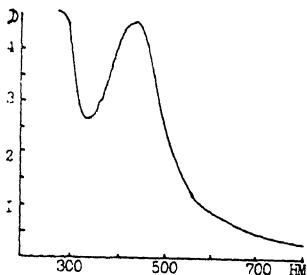


Рис. 1.

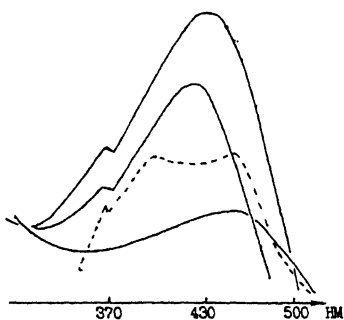


Рис. 2.

Однако в данном случае характер спектра нестабилен и наблюдается общий рост поглощения в видимой и ближней ИК областях спектра при одновременном увеличении отражающей способности образцов и наведении селективной окраски слоя, что указывает на фотолит МК.

Спектр люминесценции записывался на спектрофлюориметре Хитачи-850 при 290 К. Возбуждение спектра осуществлялось светом с энергией квантов 4.05–4.1 эВ при уровне 10^{15} кв/см².

На рис. 3 представлен характерный спектр люминесценции полученных образцов, содержащий полосы с максимумами 570, 616 и 645–650 нм при полуширине полос около 10 нм. Характер спектра кардинально отличается от относительно малоинтенсивного широкополосного спектра люминесценции эмульсионных частиц коллоидного серебра [11]. Приведенные на рис. 3 относительно узкие полосы могут быть приписаны молекулярным серебряным центрам как наиболее вероятным структурным дефектам, образующимся в результате облучения из области собственного поглощения. Разница в энергетическом положении максимумов доминирующих в спектре полос (570 и 616 нм) совпадает с таковой в спектрах люминесценции МК γ -AgI [12] и цитируемая там

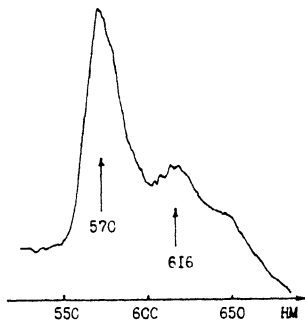


Рис. 3.

литература), записанных при тех же условиях (полосы с максимумами 510 и 540 нм). Характерные для $AgNaCl$ полосы зеленой люминесценции в [12] связываются с молекулярными центрами $Ag_2^+J^0$ и $Ag_3^+J_2^-$. В рассматриваемом случае полосы люминесценции правомерно связывать с чисто серебро-кислородными центрами.

Совокупность представленных данных позволяет говорить о соответствии состава МК окиси серебра. Модификация спектра поглощения по отношению к известному [10] означает, что, как и в случае МК AgJ в результате всестороннего сжатия лапласовским давлением произошел полиморфный переход. Такой вывод согласуется с данными в [5] об изменении структуры кристаллов Ag_2O в результате всестороннего сжатия.

Поглощение в области 310–360 нм в спектрах эмульсионных МК $AgNaCl$ связывается с междузельным Ag^+ и резонансным поглощением объемных и поверхностных плазмонов ([13] и цитируемая там литература). Следовательно, полоса прозрачности в указанной области спектра свидетельствует не только о низкой концентрации междузельного Ag^+ (что совпадает с известными данными для монокристаллов [5]), но и об уменьшении $d-d$ взаимодействия, определяющего уровень электронной подвижности. Последнее может быть следствием кулоновского перераспределения электронной плотности к анионам при уменьшении межатомных расстояний. Увеличением доли ионности в характере химического взаимодействия может объясняться изменение скорости растворения МК Ag_2O в растворе аммиака.

Разностный спектр поглощения (рис. 2), содержащий полосы с максимумами 390–400 нм и 450–455 нм, где энергетическое положение последних зависит от конкретного образца, совпадает со спектром коллоидных частиц серебра на полупроводниковых МК [14]. Тем самым, одной из причин большой полуширины полосы поглощения на рис. 1 является ее составной характер. Существование серебра на поверхности МК Ag_2O подтверждается также

ступенью поглощения в области 368–372 нм, которая связывается со скачкообразным изменением электронной плотности на фазовой границе субстрат–эпитакс [15]. Большая интенсивность этой ступени в спектрах образцов с малым размером МК, фотолитически более устойчивых, позволяет предположить, что серебро на поверхности МК Ag_2O выделилось в результате фазового разделения твердого раствора. В такой модели состав МК будет промежуточным между Ag_2O и AgO , а структура кристаллической решетки будет соответствовать структуре CdO , что объясняет качественное совпадение спектра на рис. 1 со спектрам МК CdO [16].

По данным [14] представленный на рис. 1 спектр может соответствовать коллоидным частицам серебра со средним размером 3–6 нм, полученным в результате облучения эмульсионных МК $AgBr$, растворения их в фиксаже и последующего физического проявления. Условия приготовления этих частиц предполагают использование слабощелочных растворов, в которых, в соответствии с вышеизложенным, неизбежно образование частиц Ag_2O .

Таким образом, в тонких слоях серебра в щелочной среде или при контакте с кислородом могут образовываться частицы окиси серебра, обладающие повышенной устойчивостью к внешним воздействиям. Эти качества эмульсионных МК Ag_2O , а также относительно низкий уровень поглощения в спектральной области 310–360 нм, могут быть использованы для получения тонкопленочных фильтров в ближней УФ-области спектра.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. М.: Металлургия, 1976. 310 с.
- [2] Каргужанский А.Л. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 10. С. 140.
- [3] Каргужанский А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 24. С. 14.
- [4] Резников В.А. Авт. св. СССР. № 1262441. Бюл. изобр. № 37, 1986.
- [5] W e r e r A., Н о с h h e i m e r H.D. // Phys. Rev. B. 1982. V 25. N 9. P. 5229.
- [6] Бармасов А.В. и др. // Вестн. ЛГУ. 1989. Сер. 4. В. 3. С. 120.
- [7] Коржова Ю.В. и др. // Тез. докл. всесоюз. симп. „Фотохимические и фотофизические процессы в галогенидах серебра“, Черногоровка, 1991. С. 17.
- [8] Савостьянова М.В., Радченко И.С. // ЖНиПФик. 1980. Т. 25. В. 5. С. 303.
- [9] Свиридов В.В. и др. // ЖНиПФик. 1988. Т. 33. В. 1. С. 71.
- [10] Крейгольд Ф.И. и др. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 7. С. 2191.

- [11] Д у б к о в В.М., А к и м о в И.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. В. 6. С. 1388.
- [12] К е х в а Т.Э. и др. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. В. 4. С. 629.
- [13] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ЖНиПФик. 1992. Т. 37. В. 4. С. 257.
- [14] Ч е р н о в С.Ф. // ЖНиПФик. 1988. Т. 33. В. 1. С. 11.
- [15] Р е з н и к о в В.А., С т р у ц А.В. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. В. 2. С. 320.
- [16] П е т р о в Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука. 1982. 387 с.

Поступило в Редакцию
4 декабря 1992 г.