

05.3; 07

© 1993

ФОТОРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ОКИСИ СЕРЕБРА

В.А. В о л л, А.В. С т р у ц

Под действием облучения из спектральной области фундаментального поглощения в кристаллах Ag_2O , как и в кристаллах $\beta-AgJ$ [1], помимо нитевидной кристаллизации происходит процесс рекристаллизации в виде образования бесцветных или желто-коричневых кристаллов с линейными размерами 0,05–1,0 мм. Рекристаллизации предшествует аморфизация моно- или поликристаллов Ag_2O , при этом средний размер аморфизированных частиц (внешний вид показан в отдельном сообщении) незначительно отличается от размеров вторичных кристаллов. На рис. 1 представлены два сросшихся кристалла Ag_2O , один из которых после облучения в течение 20 ч светом Хе-лампы стал оптически прозрачным с желто-коричневой окраской. На отдельных вторичных кристаллах, преимущественно неокрашенных, можно наблюдать остаточное покрытие черной пленкой (рис. 2). На рис. 3 представлен бесцветный кристалл (а) с сохранившимися участками черной пленки, а также собственно пленка (б), аморфизация которой следует из уменьшения ее твердости и дендритном декорировании структуры бесцветными участками. На рис. 4 представлена аморфизированная бесцветная пленка, образовавшаяся при облучении Ag_2O с выросшим из нее нитевидным кристаллом. Тем самым формирование окрашенных и бесцветных кристаллов может происходить в объеме и на поверхности исходных кристаллов Ag_2O и осуществляется через стадию его аморфизации. Окрашенные пленки и кристаллы при нагревании до 200–250 °С чернеют, а при более высокой температуре разлагаются с образованием гранул серебра. Бесцветные кристаллы отжигаются при температуре 600–700 °С и подвержены разложению при нагреве выше 1100 °С, при этом на стенках ампулы осаждается тонкий слой серебра.

Вторичные окрашенные и аморфизированные бесцветные кристаллы, как и исходные Ag_2O , частично растворяются в воде под облучением, причем величина pH раствора остается близкой к нейтральной. Тем самым вторичные кристаллы не являются закристаллизованной щелочью, попадание которой в обем Ag_2O возможно в результате захвата щелочного раствора при быстром росте кристалла в автоклаве (гидротермальный метод синтеза). Фактически тот же вывод следует и из относительных размеров исходных кристаллов Ag_2O , аморфизированных частиц Ag_2O и вторичных кристаллов, а также из условий термического разложения последних. Размерные характеристики также исключают отнесение вторичных кристаллов к концентрированию и кристаллизации биографических примесей с последующим их окислением кислородом.



Рис. 1.



Рис. 2.



Рис. 3.

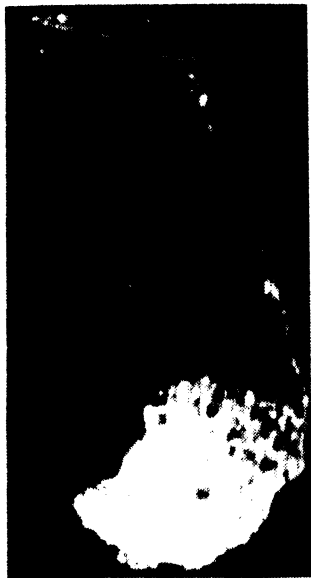


Рис. 4.



Рис. 5.

По светопропусканию в скрещенных поляризаторах структура окрашенных кристаллов относится к кубической симметрии. Бесцветные кристаллы в данном случае имеют ярко выраженную анизотропию структуры кристаллической решетки. Отдельные бесцветные кристаллы имеют форму пирамид и ось 6-го порядка (рис. 5), т.е. их габитус соответствует гексагональной симметрии решетки. В соответствии с вышеперечисленными свойствами бесцветные кристаллы изоморфны ZnO [2] и, так как не наблюдается выделения поверхностных пленок или частиц серебра на кристаллах Ag_2O , можно допустить, что при облучении исходных кристаллов происходит поглощение кислорода. Действительно, поглощение кислорода установлено по уменьшению давления в объеме кварцевой ампулы, заполненной газовой воздушно-кислородной смесью с концентрацией кислорода не менее 70%. Эффективность поглощения кислорода пропорциональна концентрации поверхностных структурных макродефектов и критична к доле УФ-света в полном спектре воздействующего излучения. В то же время известно, что AgO может быть получена из Ag_2O при воздействии озона [3], образование которого из O_2 , адсорбированного на поверхности кристаллов Ag_2O , возможно. Тем самым, морфологические и иные отличия вторичных кристаллов могут быть следствием изменения состава по кислороду. Однако свойства рассматриваемых вторичных кристаллов отличаются от известных свойств AgO или Ag_3O_2 [3, 4].

Фоторастворение Ag_2O в воде, относительно высокая температура разложения бесцветных кристаллов, а также наличие стадии аморфизации структуры Ag_2O позволяют предположить, что, как и в случае $AgHal$ [5], УФ-облучение генерирует в Ag_2O центры

Ag^{++} . Пара этих центров в приповерхностной области кристалла способна диссоциировать адсорбированную молекулу O_2 [4] и при последующем захвате фотоэлектронов или электронов термализованных из ловушек на р-уровень кислорода и s-уровень Ag^+ в кислородосеребряном ионе образуются диполи $^+Ag-O^-$. Исходя из размеров Ag^+ и O^- [4], длина диполя не превышает 0.15 нм, что обуславливает возможность диффузии его в объеме Ag_2O . В пользу диффузионного механизма подтока вещества при росте вторичных кристаллов указывает длительность процесса, а также существование стадии аморфизации. Коалесценция молекулярных диполей $^+Ag-O^-$ с сильной ковалентной связью представляет собой фотоиндуцированную твердофазную кристаллизацию, аналогичную кристаллизации $AgBr$ при облучении трехкомпонентных галогеносеребряных стекол [6]. При всестороннем сжатии кристаллов Ag_2O , когда увеличивается межзонное взаимодействие, происходит структурный фазовый переход решетки типа куприта в гексагональную [7], что коррелирует со структурой бесцветных кристаллов. Здесь можно допустить, что в результате всестороннего сжатия кристаллов состава Ag_2O образуется твердый раствор молекулярного серебра в гексагональной решетке AgO . В пользу такого предположения указывает как сохранение цветности сжимаемых кристаллов [7, 8], так и выделение частиц серебра на поверхности микрокристаллов Ag_2O , подвергнутых всестороннему сжатию лапласовским давлением [8].

Генерация Ag^{++} может происходить и в объеме кристалла Ag_2O , результатом чего будет образование молекул типа $Ag_2^+O^-$ (рассматривается в отдельном сообщении), размер которых ограничивает возможность их диффузии. В сравнении с центром $^+Ag-O^-$ молекула $Ag_2^+O^-$ менее стабильна вследствие ее фотоионизации и последующей термализации. Тем самым концентрация указанных центров в объеме кристалла может быть сопоставима. Коалесценция этих центров даст структурный состав Ag_3O_2 и будет происходить через образование ионной связи между $^+Ag-O^-$ и Ag_2^+ , причем обе молекулы ориентированы взаимоортогонально. В рассматриваемой структуре ковалентная связь в молекулярном диполе ослаблена вследствие расположения Ag^+ между двумя O^{2-} (реальная степень электроотрицательности аниона ниже). Баланс по серебру будет соблюдаться, если на восемь структурных единиц $Ag_2^+O^-$ $^+Ag-O^-$ будет приходиться двенадцать структурных единиц исходного состава Ag_2O и четыре атома кислорода. Указанное соотношение, а также взаимная ориентация молекулярных центров, соответствуют решетке с тетрагональной симметрией, в которой молекулярные центры Ag_2^+ расположены в вершинах и ориентированы в плоскости [100], а центры $O^{2-}-Ag^+-O^{2-}$ расположены между ними в плоскости [010], при этом взаимодействие между слоями [010] осуществляется четырьмя кислородными анионами, расположенными по оси между Ag_2^+ . Тем самым в структуре состава Ag_3O_2 преобладает ионная связь, что согласуется с относительно низкой температурой разложения и относительно высокой водорастворимостью окрашенных кристаллов.

Представленные данные означают, что в результате фото- или радиационно индуцированной рекристаллизации свойства получаемых соединений могут отличаться от свойств соединений того же состава, получаемых традиционными методами.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бармасов А.В., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 1. С. 41.
- [2] Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. М.: Наука, 1984. 166 с.
- [3] Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: СЭ, 1965. С. 807.
- [4] Свойства неорганических соединений. / Под ред. Ефимова А.И. и др. Л.: Химия, 1983. 392 с.
- [5] Картужанский А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 2. С. 83.
- [6] Резников В.А. и др. // ЖФХ. 1991. Т. 65. В. 6. С. 1485.
- [7] Werner A., Hoescheimer H.D. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 9. P. 5929.
- [8] Волл В.А., Струц А.В. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 6.

Поступило в Редакцию
25 декабря 1992 г.