

©1995 г.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФОТОЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В $\text{Ag}_2\text{O}$

*В.А.Волл*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
199164, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 6 июля 1994 г. Принята к печати 20 марта 1995 г.)

С использованием известных величин энергии сродства, а также энергии связи двух- и трехатомных молекул серебра проведена оценка энергии связи для наиболее вероятных моделей молекулярных фотолитических центров в кристаллах окиси серебра. Результаты сравниваются со спектральным положением максимумов полос поглощения, люминесценции и фотопроводимости, которые приписываются собственным примесным центрам. Совпадение известных энергетических величин с получаемыми оценками подтверждает состав и структуру центров. На отдельных примерах показана применимость аналогичной методики для оценки энергетических величин молекулярных центров в галогенидах серебра.

В кристаллах  $\text{Ag}_2\text{O}$ , так же как в кристаллах  $\text{AgI}$ , в результате облучения ультрафиолетовым (УФ) и видимым светом происходит рекристаллизация, рассматриваемая как упорядоченная агрегация молекулярных фотолитических центров (ФЦ) состава  $\text{Ag}^+\text{O}^-$ ,  $\text{Ag}_2^+\text{O}$ ,  $\text{Ag}_3^+\text{O}^-$  [1,2]. Одинаковая кубическая симметрия кристаллической решетки, а также факт преимущественности рекристаллизационных процессов в областях концентрирования поверхностных или объемных структурных макродефектов допускают, что фотолитический процесс в  $\text{Ag}_2\text{O}$  развивается по аналогии с таковым в халькогенидах серебра [3]. Подтверждением этому является одинаковый конечный результат в виде фотолитического  $\text{Ag}_n$ , а также наблюдаемые одинаковые смещения энергетических положений максимумов наведенных полос люминесценции собственных примесных центров в спектрах микрокристаллов  $\text{AgI}$  и  $\text{AgO}$ , где в  $\text{AgI}$  эти полосы соответствуют молекулярным ФЦ  $\text{Ag}_2^+\text{I}^0$  и  $\text{Ag}_3^+\text{I}_2^-$  [3,4]. Независимым подтверждением предполагаемых моделей ФЦ и механизма развития фотолитического процесса в  $\text{Ag}_2\text{O}$ , как и в случае  $\text{AgI}$  [4], может быть установление взаимосвязи между энергетическим положением электронных состояний в ФЦ и энергетическим положением максимумов спектральных полос, связываемых с собственными центрами. Целесообразны следующие замечания.

Заряд ядра атома  $\text{Ag}$  в  $1.127$  раза меньше заряда ядра иода  $\text{I}$ , в то время как энергия сродства к электрону  $E_{\text{aff}}$  для  $\text{Ag}^0$  в  $2.307$  раза меньше, чем для  $\text{I}^0$  [5]. Такое соотношение  $E_{\text{aff}}$  — следствие сильного экранирования заряда ядра  $d$ - $s$ -гибридизированными электронными состояниями в  $\text{Ag}^0$ . Заряды ядер  $\text{Ag}$  и  $\text{O}$  отличаются в  $7.83$  раза, но в кислороде  $\text{O}^0$  — относительно слабое экранирование заряда ядра, что выражается достаточно большой величиной  $E_{\text{aff}} = 1.467$  эВ [5]. Близкие величины  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0)$  и  $E_{\text{aff}}(\text{O}^0)$  обуславливают более равномерное распределение электронной плотности в кристаллической решетке  $\text{Ag}_2\text{O}$  в сравнении с  $\text{AgI}$ , что отражено кубической и гексагональной симметрией соответствующих кристаллов при нормальных условиях и стехиометрии состава.

Повышение концентрации  $\text{Ag}$  в  $\text{AgI}$  сопровождается общей или локальной модификацией структуры до кубических гранецентрированной (ГЦК) или объемноцентрированной (ОЦК) [3,6] решеток, а увеличение концентрации первичных ФЦ серебра  $\text{Ag}^{++}$  с величиной  $E_{\text{aff}} = 5.63$  эВ сопровождается формированием в  $\text{Ag}_2\text{O}$  гексагональных или тетраэдрических структур  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}_3\text{O}_2$  в зависимости от относительной концентрации кислорода [2]. Тем самым локальное или общее изменение стехиометрии состава вызывает перераспределение электронной плотности, потенциальный минимум в  $\text{Ag}_2\text{O}$  достигается при ее концентрировании в поле аниона в  $1.128$  раза большем, чем в поле катиона. Ковалентный радиус  $\text{O}^0$  —  $0.66 \text{ \AA}$ , а ионный радиус иона  $\text{O}^{-2}$  —  $1.36 \text{ \AA}$  [5], и тогда ионно-ковалентный радиус  $\text{O}^{-1.128}$  можно считать равным  $1.13 \text{ \AA}$ , что совпадает с ионным радиусом  $\text{Ag}^+$  [5], чем и определяется эффективная гибридизация внешних электронных состояний, а также относительно высокая электропроводность в  $\text{Ag}_2\text{O}$ . В этом контексте энергетический уровень потолка валентной зоны при  $290 \text{ K}$  ( $E_v$ ) можно рассматривать как среднюю из величин  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0)$  и  $E_{\text{aff}}(\text{O}^0)$ , что составляет  $1.383$  эВ и совпадает со спектральными данными [7]. В соответствии с условиями синтеза  $\text{AgO}$ , а также размерами  $\text{O}^0$  и  $\text{Ag}^{+2}$  при оценке  $E_v$  в данном случае необходимо учитывать энергию гибридизации  $d$ - $s$ - и  $p$ -состояний  $E_i$ . Без учета  $E_i$  величина  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0) + E_{\text{aff}}(\text{O}^0) = 2.767$  эВ совпадает с границей батохромного смещения максимума полосы поглощения в спектре микрокристаллов  $\text{AgO}$  [8], уровень поглощения которых совпадает с уровнем поглощения регулярных электронных состояний в УФ области спектра. т.е. исключена примесная природа этой полосы. По мере уменьшения среднего размера микрокристаллов и увеличения лапласовского сжатия гипохромная граница смещения максимума полосы находится в пределах  $2.96$ – $2.95$  эВ, т.е. величина  $E_i$  изменяется в пределах  $0.2$  эВ. Эта оценка  $E_i$  коррелирует с разностью  $\Delta E$  между  $E_v$  и предполагаемой шириной запрещенной зоны  $E_g$  при низких температурах для кристаллов  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $1.572$  эВ) до момента термоиндуцированного структурного фазового перехода решетки куприта в гексагональную решетку [7,9].

Если гексагональная решетка  $\text{AgO}$  [2] может формироваться в результате термического сжатия кристаллов  $\text{Ag}_2\text{O}$ , то при стехиометрическом составе и из-за обратимости структурного фазового перехода в ней должны существовать регулярные центры  $\text{Ag}^0$  (наиболее вероятно, парные центры), энергетическое положение которых определяется как

$E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0)$ . Такое предположение подтверждается батохромным смещением фундаментального края поглощения до 1.3 эВ в условиях структурного фазового перехода в  $\text{Ag}_2\text{O}$  при 25 К [10]. Совпадение оценочных и экспериментальных значений электронных состояний в валентной зоне для  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$ , а также возможность применения аналогичной методики при оценке энергий электронных состояний ФП в  $\text{AgI}$  [4] дает основание для оценки энергий электронных состояний ФП в  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$ . Резонансное возбуждение наведенных полос люминесценции в микрокристаллах  $\text{AgI}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuI}$ , а также в композиционных микрокристаллах на основе этих соединений [11,12] указывает на слабое взаимодействие электронных состояний молекулярных ФП с электронными состояниями матрицы. Аналогичный вывод следует и из прямого наблюдения аморфизации кристаллов и последующего образования квазижидкостной фазы как промежуточной стадии рекристаллизации при селективном облучении по механизму пар-жидкость-кристалл [1-4,13]. Тем самым рассмотрение вариантов энергетических оценок электронных состояний в ФП можно ограничить рамками взаимодействия составляющих их атомов или ионов.

По модели развития фотолитического процесса в халькогенидах серебра зарождение ФП происходит в поле межузельного  $\text{Ag}^+$  [3,4]. Допуская равномерное распределение электронной плотности в молекулярном ионе  $\text{Ag}_2^+$  в результате  $d-s$ -гибридизации электронных состояний при захвате электрона на общий энергетический уровень  $2\text{Ag}^+$ , величина энергии сродства может быть определена как  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}_2^+) = 1.5E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0)$  [4,14]. В сравнении с  $E_{\text{aff}}(\text{O}^0)$  относительно большая величина  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}_2^+)$  предполагает смещение электронной плотности к  $\text{Ag}_2^+$  в ФП  $\text{Ag}_2^+\text{O}$ , т.е. такой центр может быть сформирован и при термоиндуцированном смещении иона  $\text{O}^{-1.128}$  и электронной плотности в поле межузельного атома  $\text{Ag}^+$ .

Возможны следующие оценки энергии связи  $E_t$  в ФП  $\text{Ag}_2^+\text{O}$ :

$$E'_t = E_t(\text{Ag}_2^+) + E'_i - E_C,$$

где  $E_C$  — энергия кулоновского взаимодействия  $\text{Ag}_2^+$  с  $\text{O}^0$ , а  $E'_i$  — энергия взаимодействия  $p$ - и  $d-s$ -гибридизированных состояний

$$E''_t = 0.5E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0) + E_{\text{aff}}(\text{O}^0) + E'_i, \quad E'''_t = E_{\text{aff}}(\text{Ag}_2^+) + E'_{\text{aff}}(\text{O}^0) + E'_i,$$

где  $E'_{\text{aff}}(\text{O}^0)$  — энергия сродства  $\text{O}^0$  в пересчете на одно  $d-s$ -гибридизированное состояние в  $\text{Ag}_2^+$ . При оценках величин  $E''_t$  и  $E'''_t$  величина  $E_C$  не учитывается, так как  $E_{\text{aff}}$  от расстояния между  $\text{Ag}_2^+$  и  $\text{O}^0$  не зависит, т.е. формально возможно такое разведение ионов молекулярного ФП, когда  $E_C$  компенсируется взаимодействием с матрицей. Из равенства  $E''_t = E'''_t$  следует  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}_2^+) = 1.97$  эВ, где разница в 0.02 эВ между величинами  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}_2^+)$  в свободном состоянии и в ФП может быть связана с частичным смещением электронной плотности к атому  $\text{O}^0$  и увеличением расстояния между парой ионов  $\text{Ag}^+$  вследствие их кулоновского взаимодействия. Согласно [14]  $E_t(\text{Ag}_2^+) = 1.4$  эВ,

$E_t(\text{Ag}_2) = 2.268$  эВ и тогда из  $E_t' = E_t''$  следует  $E_C = 0.151$  эВ. Если учесть, что размер  $\text{Ag}^{+0.5}$  равен  $1.28 \text{ \AA}$ , а размер  $\text{O}^0 = 0.66 \text{ \AA}$ , а также что длина  $\text{Ag}_2$   $3.0 \text{ \AA}$  [5,14], то линейные размеры области пересечения  $p$ - и  $d$ - $s$ -электронных состояний  $\text{Ag}_2^+$  и  $\text{O}^0$  не превышают единиц процентов от размера  $\text{Ag}_2$ . Тем самым величина  $E_t(\text{Ag}_2^+\text{O})$  находится в пределах (2.1–2.2) эВ. Более точно  $E_t$  может быть оценена при последующем рассмотрении этой величины для других ФЦ, образующихся на базе уже существующего  $\text{Ag}_2^+\text{O}$ .

При захвате фотоэлектрона  $e_p$  фотолитическим центром  $\text{Ag}_2^+\text{O}$  возможно равномерное распределение электронной плотности между  $p$ - и  $d$ - $s$ -гибридизированными состояниями или локализация ее на  $\text{O}^0$ . По аналогии с ФЦ  $\text{Ag}_2\text{I}$  энергия связи в  $\text{AgI}$  [4] по первому варианту равна

$$E_t'(\text{Ag}_2\text{O}) = E_t(\text{Ag}_2) + E_i - E_C,$$

а по второму варианту равна

$$E_t''(\text{Ag}_2\text{O}) = 0.5E_{\text{афф}}(\text{O}^0) + E_{\text{афф}}(\text{Ag}^0) + E_i - E_C.$$

Величины  $E_i$  и  $E_C$  относятся именно к ФЦ  $\text{Ag}_2\text{O}$  и в общем случае должны учитываться при оценке  $E_t$ , так как в термодинамически устойчивом состоянии ФЦ  $\text{Ag}_2^+\text{O}$  расстояние между атомами  $\text{Ag}_2^+$  и  $\text{O}^0$  определено. В то же время вследствие относительно высокой электронной плотности на атом при первоначальной оценке энергии  $E_t(\text{Ag}_2\text{O})$  к величине  $\Delta E = E_i - E_C$  может быть применен принцип самокомпенсации и тогда получим  $E_t' = 1.62$  эВ, а  $E_t'' = 2.033$  эВ. Первая из полученных величин на  $0.02$  эВ превышает предполагаемую величину  $E_g$  [15], что коррелирует с картиной распределения электронной плотности при размещении кислорода в состоянии  $\text{O}^{-1.128}$  между парами  $\text{Ag}^+$  с образованием твердого раствора кислорода в подрешетке серебра. Вторая величина  $E_t$  также на  $0.02$  эВ превышает энергетическое положение максимума одной из наведенных полос люминесценции в спектре микрокристаллов  $\text{AgO}$  [8]. Отличие низкоэнергетических электронных состояний в ФЦ составов  $\text{Ag}_2\text{I}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  на  $0.05$  эВ, наиболее вероятно, следует приписать разной величине  $E_i$ .

Формирование ФЦ  $\text{Ag}^+\text{O}^-$  возможно посредством кулоновской ионизации аниона ФЦ  $\text{Ag}^{++}$  с последующим захватом фотоэлектрона  $e_p$  и энергией

$$E_t(\text{Ag}^+\text{O}^-) = E_{\text{афф}}(\text{O}^0) + E_{\text{афф}}(\text{Ag}^0) + E_i - E_C.$$

Это же соотношение выше было применено к определению энергетического положения максимума полосы поглощения в спектре микрокристаллов  $\text{AgO}$ , за исключением величины  $E_C$ , вследствие трансляционной симметрии расположения центра вдоль базисной плоскости. Рассматривая желтые кристаллы состава  $\text{Ag}_3\text{O}_2$  как суперпозицию ФЦ  $\text{Ag}^+\text{O}^-$  и  $\text{Ag}_2^+\text{O}$  [1], энергетическое положение края фундаментального поглощения можно рассчитать исходя из соответствующих величин  $E_t$ . Учитывая электронейтральность кристалла, величину  $E_v$  при  $290 \text{ K}$  следует рассматривать как среднюю величин  $E_t$  для центров  $\text{Ag}^+\text{O}^-$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  в высокоэнергетическом состоянии, что составляет  $2.39$  эВ и совпадает с экспериментальным значением.

При взаимодействии центров  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}^{++}$  возможно образование ФП  $\text{Ag}_3^+\text{O}$ . В случае центрального расположения  $\text{O}^0$  между тремя атомами  $\text{Ag}$  величина  $E_t$  для этого ФП не должна существенно отличаться от  $E_t(\text{Ag}_3) = 2.28$  эВ [4,14]. Действительно, в спектрах люминесценции отдельных образцов с микрокристаллами  $\text{AgO}$  наблюдается полоса с энергетическим положением максимума 2.27 эВ. Вследствие роста электронной плотности на атом относительно ФП  $\text{Ag}_2^+\text{O}$  длина цепи  $\text{Ag}-\text{Ag}$  в ФП  $\text{Ag}_3^+\text{O}$  будет находиться в пределах 2.6–2.8 Å [14] и при центральном расположении  $\text{O}^0$  расстояние между центрами атомов  $\text{Ag}$  и  $\text{O}$  находится в пределах 1.13–1.14 Å, т.е. существенно больше, чем в ФП  $\text{Ag}_2^+\text{O}$ . Тем самым правомерно допустить равномерное распределение электронной плотности между  $\text{Ag}_3^+$  и  $\text{O}^0$  и тогда, по аналогии с  $E_t(\text{Ag}_2\text{O})$ , в общем виде получим

$$E_t(\text{Ag}_3^+\text{O}) = 0.33E_{\text{aff}}(\text{O}^0) + 1.33E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0) + E_i - E_C,$$

что без учета  $E_i$  и  $E_C$  лишь на 0.052 эВ меньше предполагаемого экспериментального значения. В аналогичной оценке

$$E_t(\text{Ag}_3\text{O}) = 0.33E_{\text{aff}}(\text{O}^0) + E_{\text{aff}}(\text{Ag}^0) + E_i$$

величина  $E_C$  может не учитываться вследствие высокой степени экранирования зарядов ядер и тогда без учета  $E_i$  получим для энергии связи  $E_t(\text{Ag}_3\text{O}) = 1.789$  эВ, что совпадает с одним из максимумов в спектре фотопроводимости кристаллов  $\text{Ag}_2\text{O}$  [9]. В том случае, когда захват фотоэлектрона центром  $\text{Ag}_3^+\text{O}$  происходит в условиях низких температур, более вероятно существование ФП  $\text{Ag}_3^+\text{O}^-$ , для которого величина  $E_t$  сокращается на величину  $E_C$ , не превышающую половины значения  $E_C$  для  $\text{Ag}_2^+\text{O}$ , что оценивается в пределах 1.713–1.716 эВ и совпадает с основным максимумом в спектре фотопроводимости [9]. В том случае, когда атомы  $\text{Ag}$  не образуют равносторонний треугольник, а атом  $\text{O}$  равноудален от них, величина  $E_t(\text{Ag}_3\text{O})$  близка к величине  $E_t(\text{Ag}_3)$ .

По другой модели формирование ФП  $\text{Ag}_3\text{O}$  может происходить при захвате  $e_p$  на энергетический уровень ФП  $\text{Ag}^0-\text{O}-\text{Ag}_2^+$ , в котором величину  $E_t$  можно рассматривать как промежуточное значение между  $E_t(\text{Ag}_2\text{O})$  в низкоэнергетическом состоянии и  $E_t(\text{Ag}_2^+\text{O})$ , что находится в пределах 1.85–1.9 эВ и совпадает с энергетическим положением максимума асимметричной длинноволновой полосы в спектре люминесценции микрокристаллов  $\text{AgO}$  [8]. Тем самым в том же спектре люминесценции полоса с максимумом 2.013 эВ может быть связана с ФП  $\text{Ag}_2\text{O}$ , а полоса 2.16 эВ — с ФП  $\text{Ag}_2^+\text{O}$  и тогда  $E_i(\text{Ag}_2^+\text{O}) = 0.05$  эВ, а  $E_i(\text{Ag}_3\text{O}) = 0.107$  эВ. Рост величины  $E_i$  для  $\text{Ag}_3\text{O}$  является следствием увеличения электронной плотности в поле аниона, т.е. для этого ФП более корректно представление  $\text{Ag}_3^+\text{O}^-$ . В то же время из  $E_{\text{aff}}(\text{Ag}_3^+) > E_{\text{aff}}(\text{O}^0)$  смещение электронной плотности по направлению к кислороду более вероятно для парного ФП. Кроме того, в кубической структуре решетки парный ФП более стабилен, а существование его подтверждается структурой ленточного нитевидного кристалла, в

каждой ячейке которого электронная плотность смещена в концам молекул  $\text{Ag}_3\text{O}$  с образованием центров  $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$  [2]. В такой модели комплекса его можно рассматривать как пару ФЦ  $\text{Ag}_2\text{O}$ , объединенных двумя ионами  $\text{Ag}^+$ . Энергетический уровень центрального атома  $\text{O}$  в парном ФЦ может быть определен как  $0.5E_{\text{эф}}(\text{O}^0) + E_i$ , где величина  $E_i$  аналогична такой же энергии для ФЦ  $\text{Ag}_2\text{O}$  в высокоэнергетическом состоянии. Так как энергию  $E_C$  можно не учитывать вследствие симметрии ФЦ и относительно большой электронной плотности, получаемое низкоэнергетическое значение составляет 0.753 эВ и совпадает с максимумом известной полосы люминесценции [15]. При термическом или фотоселективном перераспределении электронной плотности энергетический уровень определяется как среднее между величинами  $E_t(\text{Ag}_3^+\text{O}^-)$  и полученного ранее значения энергии, что составляет 1.234 эВ. Отличие полученного значения от известного на 0.006 эВ, наиболее вероятно, следует отнести за счет разного значения энергий  $E_i$  для  $\text{Ag}_3^+\text{O}^-$  и для парного центра на его основе. В рассматриваемом парном ФЦ селективное фотовозбуждение высокоэнергетических состояний приведет к внутрицентровым переходам с энергией в эВ  $1.896 - 0.753 = 1.143$  и  $2.16 - 1.24 = 0.92$ , что соответствует известным полосам, приписываемым донорно-акцепторным переходам [15].

Из представленных данных следует, что структура и энергетическое положение электронных состояний в ФЦ зависят от структуры матрицы и условий генерирования ФЦ (температура образца, спектральный состав и мощность возбуждающего света). Полагая  $E_g = 1.6$  эВ [15], величины  $E_g - E_C$  при полученных значениях  $E_C$ , равных 0.151 и  $0.75 \div 0.755$  эВ, соответствуют энергетическим положениям максимумов экситонных полос  $n = 1, 2$ , см. [10]. Аналогично в случае  $\text{AgI}$  величина  $E_g - E_C(\text{Ag}_2^+\text{I}^0)$  совпадает с энергетическим положением максимума полосы  $A$ -экситона, а также с энергетическим положением полос  $B$ -экситона и экситона в соединении  $\gamma\text{-AgI}$  при пересчете величин  $E_C$  на соответствующие параметры решетки. Корреляция между составляющими расчетных величин энергетических параметров ФЦ и экспериментальными значениями энергетических параметров края фундаментального поглощения означает, что модели структур ФЦ могут быть использованы как составные компоненты структуры кристаллической решетки. Так, в халькогенидах ( $\text{Hal}$ ) серебра  $\text{Ag}(\text{Hal})$  вследствие высокой концентрации френкелевских дефектов естественно допустить существование регулярно расположенных центров  $\text{Ag}_2^+(\text{Hal})^0$  или  $2\text{Ag}^+(\text{Hal})^0$ , энергетические уровни электронных состояний которых будут определять структуру и положение длинноволнового края фундаментального поглощения. В  $\text{AgBr}$  энергию  $E_t(\text{Ag}_2^+\text{Br}^0)$  можно рассматривать как среднюю между величинами  $E_{\text{эф}}(\text{Ag}_2^+)$  и  $E_{\text{эф}}(\text{Br}^0)$  (так как  $E_{\text{эф}}(\text{Ag}^+) = 3.9$  эВ [4,12,14] и электронная плотность локализована на паре  $\text{Ag}^+$  с образованием  $d-s$ -гибридизированных состояний), что совпадает с известным значением края поглощения [16]. Рассматривая ГЦК структуру  $\text{AgBr}$  как суперпозицию центров  $2\text{Ag}^+\text{Br}^0$  и определяя  $E_t$  для этого центра как среднюю между величинами  $E_{\text{эф}}(\text{Br}^0)$  и  $E_t(\text{Ag}_2^+)$  (последняя с точностью до 0.02 эВ совпадает с  $E_t(\text{Ag}_3)$  [3,4]), получаем известные значения  $E_g$  [16]. Аналогично в

содержания  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  длинноволновый край поглощения совпадает с энергией  $E_t(\text{Ag}_2^+\text{I}^0)$ , а в  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  — с  $E_t(2\text{Ag}^+\text{I}^0)$  [4,17]. Здесь целесообразно отметить, что центральный подход к структуре ряда кристаллических решеток следует уже из существования политипных модификаций.

Возможность представления величин  $E_t$  многоатомных ФЦ как суперпозиции величин  $E_{\text{афф}}$  или  $E_t$  для составляющих их атомов, ионов или молекулярных ионов соответствует «мягкому» перераспределению электронной плотности в соответствии с фото- или термоизменяющейся плотностью зарядов ядер. В частности, возможность использования дробных значений  $E_{\text{афф}}$  означает, что для одного ФЦ возможно несколько значений  $E_t$ , например для ФЦ  $\text{Ag}_3\text{O}$  величина  $0.66E_{\text{афф}}(\text{O}^0) + E_{\text{афф}}(\text{Ag}^0) = 2.278$  эВ практически совпадает с уже известным значением.

### Список литературы

- [1] В.А. Волл, А.В. Струц. Письма ЖТФ, **19**, 41 (1993).
- [2] В.А. Волл, А.В. Струц. Письма ЖТФ, **19**, 24 (1993).
- [3] В.А. Резников, Т.Э. Кехва, А.Л. Каргужанский. ЖФХ, **65**, 1485 (1991).
- [4] В.А. Волл. ЖТФ, **64**, 115 (1994).
- [5] *Свойства неорганических соединений*, под ред. А.И. Ефимова и др., (Л., Химия, 1983).
- [6] А.В. Бармасов, В.А. Резников. Письма ЖТФ, **16**, 41 (1990).
- [7] Ф.И. Крейнгольд, Б.С. Куликин. ФТП, **4** 2353 (1970).
- [8] В.А. Волл, А.В. Струц. Письма ЖТФ, **19**, 35 (1993).
- [9] Ф.И. Крейнгольд, Б.С. Куликин, В.В. Криволапчук. ЖТП, **11**, 836 (1977).
- [10] Ф.И. Крейнгольд, Б.С. Куликин, В.И. Суриков. ФТТ, **20**, 2191 (1978).
- [11] А.В. Бармасов, В.А. Волл, А.В. Струц. Химия высоких энергий, **28**, 131 (1994).
- [12] В.А. Волл, А.В. Бармасов, А.В. Струц. Неорг. Матер., **30**, 841 (1994).
- [13] В.А. Резников, Т.Э. Кехва, Б.Т. Плаченков. Письма ЖТФ, **16**, 1 (1990).
- [14] Ю.И. Петров, *Кластеры и малые частицы* (М., Наука, 1986).
- [15] Е.Ф. Гросс, Ф.И. Крейнгольд. Roum. Phys., **13**, 25 (1968).
- [16] М.Р. Scop. Phys. Rev., **139**, 934 (1965).
- [17] И.Х. Акопян, А.Л. Каргужанский, Л.К. Кудряшова, Б.В. Новиков, В.А. Резников. Письма ЖТФ, **12**, 354 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

## An energy estimation of photolytical centers in $\text{Ag}_2\text{O}$

V.A. Voll

St. Petersburg State University, 199164 St. Petersburg, Russia

An estimation of the bond energy for most probable models of molecular photolytical centers in silver oxide crystals has been made with use of well-known values of the affinity energy as well as the bond energy of two- and three-atom molecules of silver. Results were compared with the spectral position of maxima of absorption, luminescence and photoconductivity bands which are attributed to intrinsic impurity centers. Coincidence of well-known energy magnitudes with estimations obtained confirms the composition and structure of centers. Examples are presented of the applicability of a similar method for evaluating energies of molecular centers in silver halogens.