

## СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ $\text{CuI}$

*В.А.Волл*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 22 февраля 1995 г.)

Пористые стекла с внедрением в них микрокристаллами (МК) различных соединений используются в качестве функциональных элементов технических устройств [1]. Тем не менее свойства МК в матрице пористого стекла (ПС) мало исследованы, тогда как влияние стенок матрицы со средним размером пор от 3 до 40 нм допускает возможность существенного изменения свойств по отношению к аналогичным по составу макрокристаллам. В частности, эпитаксирование МК на подложку или адсорбирование вещества на их поверхности сопровождается уменьшением поверхностной энергии и в ультрадисперсных МК, в которых число приповерхностных атомов сопоставимо с их числом в объеме, возможно изменение структуры кристаллической решетки [2-5]. Так, МК  $\text{AgI}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , синтезируемые прямым осаждением из раствора в полостях тонкопленочной желатиновой матрицы, находятся во взвешенном состоянии в растворе химически инертного коллагена и их взаимодействие с матрицей минимально. В этом случае относительно большой вклад поверхностной энергии в энергию кристаллической решетки проявляется коротковолновым смещением края фундаментального поглощения, высокотемпературным смещением температурной области структурного фазового перехода, а также изменение химического состава МК [2,4,5]. Прогрев образцов с МК  $\text{AgI}$  до  $140-150^\circ$  сопровождается локальным плавлением желатина вокруг МК и его адсорбцией на их поверхности, что приводит к уменьшению поверхностной энергии и проявляется снижением температуры структурного фазового перехода до известного значения для макрокристаллов и батохромным смещением края фундаментального поглощения [4]. Аналогичные результаты наблюдаются при эпитаксировании МК  $\text{AgI}$  на поверхности эмульсионных МК  $\text{CdS}$  [5]. Модификация структуры не контактирующих между собой ультрадисперсных МК  $\text{AgI}$  в ПС в результате последующего осаждения в той же матрице МК  $\text{CdS}$  спектрально определяется по разрешению характерной экситонной структуры в спектрах поглощения и люминесценции [5,6].

Поверхность пор ПС представляет собой совокупность множества центров кристаллизации и при осаждении МК из растворов их рост может осуществляться как на поверхности пор, так и на поверхности уже имеющихся в них МК. Множественность центров кристаллизации и присутствие растворителя допускает формирование поликристаллических частиц (ПКЧ) декорирующих внутреннюю структуру пор. Так, при увеличении концентрации  $\text{AgI}$  или  $\text{PbI}_2$  в кристаллообразующем растворе с помощью оптического микроскопа в объеме ПС можно наблюдать кораллоподобные частицы разных размеров. С точностью

до измерений по фотографическим изображениям их теневых проекций эти частицы имеют одинаковую фрактальную размерность (1.71–1.73). В сравнении с обычными поликристаллами ПКЧ в ПС имеют относительно большую площадь поверхности и в случае слабого взаимодействия с матрицей могут сочетать в себе свойства поликристаллов со свойствами отдельных МК их составляющих. В частности, представленные в [4,6] экситонные спектры поглощения и люминесценции МК AgI в ПС со средним размером пор 5 и 20 нм (ПС-5, ПС-20) совпадают со спектрами поликристаллов  $\beta$ -AgI с примесью  $\gamma$ -AgI, но после прогрева образцов ПС-5 (или ПС-15) до температуры фазового перехода  $\beta - \alpha$  [7] происходит модификация спектров поглощения в характерные для отдельных МК  $\gamma$ -AgI со средним размером 5 нм (или 15 нм), что подтверждало данные о среднем размере пор матрицы. Подобная термическая модификация спектров МК AgI или иных соединений AgHal в ПС не находит объяснения на основе известных свойств поликристаллов. Так, фазовый переход  $\beta - \alpha$  обратим и отнюдь не всегда приводит к разрушению кристаллов или поликристаллов AgI, а объем элементарной ячейки  $\gamma$ -AgI  $\approx$  в 2 раза больше объемов элементарных ячеек  $\alpha$ -AgI и  $\beta$ -AgI, . . . Увеличение размеров МК возможно в условиях направленной диффузии  $\text{Ag}^+$  к межфазным границам (область пространственной анизотропии кристаллического поля) и последующего поглощения эпитаксии с относительно высоким уровнем  $V_k$  [5,8,9], а разрыв химических связей между МК предполагает одновременное концентрирование вакансий в субстрате на фазовой границе с эпитаксом [10]. Такая модель предполагает регулярное распределение в объеме ПКЧ относительно небольших по размерам МК  $\gamma$ -AgI вокруг МК  $\beta$ -AgI, где размер последних сопоставим со средним размером пор, т.е. по сути предполагает существование композиционных МК (КМК) как основы ПКЧ в ПС.

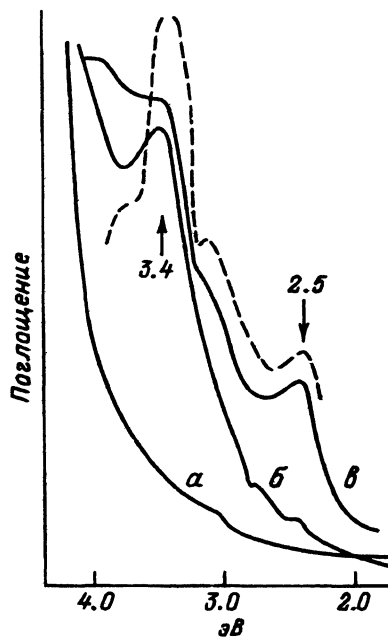
Сопоставление наклона в примесной области спектров поглощения для однотипных эмульсионных МК и МК в ПС, а также для МК в ПС отличающихся средним размером пор (при использовании одного кристаллообразующего раствора) [5,8] указывает на относительно большую концентрацию собственных точечных структурных дефектов в ПКЧ в ПС, в частности в образцах с большим средним размером пор, что можно отнести за счет большей площади межзерновых границ. Аналогично из сопоставления экситонных спектров люминесценции ПКЧ AgI в ПС-5, ПС-20 и ПС-20 с пониженной концентрацией AgI [6] следует более высокая концентрация примесных центров в образцах ПС-20, а также возрастание влияния матрицы на структуру МК по мере уменьшения концентрации вещества. Образцам с меньшим средним размером пор соответствует большее число атомов на фазовой границе с матрицей и меньшая площадь межзерновых границ, т.е. последние являются преимущественным местом концентрирования точечных структурных дефектов. Кроме того, в пользу концентрирования точечных дефектов на фазовых границах с относительно большим искажением кристаллического поля указывает больший наклон кривой спектра поглощения в примесной области для образцов с КМК CdS/AgI по сравнению с образцами, содержащими ПКЧ CdS [5].

Совокупность МК в ПКЧ условно можно разделить на пристеночные и объемные, где у пристеночных площадь фазовой границы с матрицей больше площади межзерновой границы, а у объемных эта си-

туация противоположная. Допуская пространственную однородность матрицы на уровне размеров ПКЧ ( $< 50$  нм) как следствие термохимической обработки исходно однородного двухфазного стекла [1], естественно допускать и однородность распределения пристеночных и объемных МК в структуре ПКЧ, т.е. что последние обладают свойством самоподобия на уровне небольшой совокупности МК. Фрактальность пор в микропористых стеклах по существу следует уже из того, что их микроструктура формируется в результате переконденсации из травящего раствора аморфизированной фазы  $\text{SiO}_2$  [1] и косвенно подтверждается термоиндуцированным разрушением ПКЧ  $\text{AgI}$  на совокупность отдельных статистически одинаковых МК. Тем самым, хотя оптическое возбуждение в однородных по составу ПКЧ носит коллективный характер [5,11], допуская пространственную неоднородность состава ПКЧ в микропористых стеклах при анализе процессов, связанных с модификацией структуры составляющих МК, можно ограничиться рассмотрением взаимодействия между соседними МК [5,8].

В настоящей работе рассматривается термомодификация МК  $\text{CuI}$  в ПС-5 и ПС-20. Выбор объекта определен тем, что в этом соединении переход в высокопроводящую  $\alpha$ -модификацию ( $\approx 680$  К) происходит без существенного изменения структуры решетки при плавном росте ионной подвижности [7], что предполагает сохранение контакта между МК и со стенками ПС. Кроме того, в зависимости от величины всестороннего сжатия в  $\text{CuI}$  меняется симметрия кристаллической решетки и соответственно энергетическое положение характерных спектральных максимумов на длинноволновом крае фундаментального поглощения [12], что позволяет судить об изменении свойств МК в случае увеличения поверхностной энергии [2,4].

Осаждение МК в объеме пор осуществлялось посредством проведения встречной диффузии воды и водного раствора  $\text{K} \cdot \text{I} - \text{CuI}$ , где по-



следний допускает относительно большую степень пересыщения, что способствует равномерности заполнения пор  $\text{CuI}$  и росту размеров ПКЧ перекоагуляцией, т.е. большему соответствию среднего размера МК размеру пор.

На рисунке представлены спектры поглощения (290 К) МК  $\text{CuI}$  в ПС-5 записанные после осаждения МК (а) и после двух последовательных прогревов образца до 700 К (б, в).

Первоначальный спектр содержит слабоструктурированную полосу с максимумом 3.01–3.04 эВ, для которой наблюдается резонансная полоса в спектре люминесценции и совпадает со спектром эмульсионных МК  $\text{CuI}$  [8]. Прогрев образцов приводит к общему уменьшению поглощения в области 4.3–5.7 эВ и росту поглощения в ближней УФ и видимой областях спектра при одновременном возрастании светорассеяния и нивелировании светло-коричневой окраски в образцах. В спектре преобладает полоса с максимумом 3.44 эВ, а в отдельных образцах разрешается полоса с максимумом 3.21 эВ. В режиме последовательных записей спектра разрешается полоса пропускания с максимумом 2.85 эВ и широкая полоса поглощения с максимумом 2.5 эВ, где для первой в спектре люминесценции имеется резонансная полоса. Последующий прогрев сопровождается усилением полосы 2.5 эВ и ростом интенсивности ступени 3.33–3.36 эВ, формирование которой в отдельных образцах намечалось после первого прогрева. Спектр образцов ПС-20 не имеет структурных особенностей, но в последовательных записях наблюдается уменьшение поглощения в видимой области спектра. После прогревов образцов ПС-20 модификация их спектра поглощения выражена как образование широкой полосы с максимумом 2.81 эВ и ступени в выше указанной области спектра.

Полоса с максимумом 3.04 эВ соответствует экситонной полосе в спектре макрокристаллов  $\gamma\text{-CuI}$  [12], а ее смещение до 3.01 эВ отвечает температурному или примесному воздействию, например, при легировании МК медью [8]. В этом контексте относительно большая полуширина полосы может быть связана с разной степенью дефектности МК. Доминирующая в спектре термолизированных образцов полоса 3.44 эВ по [12] соответствует тетрагональной модификации  $\text{CuI}$ , находящейся при всестороннем сжатии давлением  $> 4$  кбар. Относительно большая полуширина полосы может быть связана с разбросом МК по размерам, что в рассматриваемом случае соответствует разной величине лапласовского давления. Следуя линейной зависимости смещения максимума полосы от давления, видим, что энергетическое положение длинноволнового края полосы может быть связано с МК, имеющими средний размер 4–5 нм. Полоса 3.21 эВ по [12] соответствует ромбоэдрической модификации  $\text{CuI}$ , находящейся в условиях меньшего всестороннего сжатия, что в рассматриваемом случае отвечает большему размеру МК, сформировавшихся в относительно больших порах, например в приповерхностной области ПС [1]. Термоиндуцированный рост поглощения в ближней УФ и видимой областях спектра при пропорциональном уменьшении его в области 4.3–5.7 эВ отражает увеличение числа собственных точечных дефектов за счет регулярных атомов в условиях повышения ионной подвижности и направленной диффузии  $\text{Cu}^+$ . Экспоненциальный характер полосы 2.5 эВ на ее длинноволновом плече, полуширина этой полосы, термоиндуцирование ее в температурной области структурного фазового перехода, а

также обесцвечивание образцов не дают основания связывать эту полосу с поглощением частиц меди. Спектральные характеристики полосы 2.5 эВ и условия ее образования коррелируют с таковыми для КМК типа субстрат-эпитакс, где эпитакс обладает большей концентрацией  $V_k^-$ , а формирование полосы связывается с ионоселективным поглощением эпитаксом части подвижных катионов из субстрата и модификацией его структуры до ОЦК [5,13]. С другой стороны, ступень поглощения также рассматривается как критерий образования КМК типа субстрат-эпитакс [2,5,8,14] и соответствует скачку электронной плотности, локализованной на  $d$ -состояниях в области фазовой границы. В условиях высокой подвижности  $\text{Cu}^+$  областями их концентрирования будут фазовые границы с относительно большим искажением кристаллического потенциала. В такой модели полоса 2.85 эВ и резонансная ей полоса в спектре люминесценции [5] отвечают излучательной рекомбинации на энергетический уровень  $V_k^-$ . Рекомбинация в эпитаксе может носить безызлучательный характер либо вследствие относительно большого числа структурных дефектов, либо как результат кулоновского захвата электронов их ловушек на фазовой границе. Тем самым формирование всех полос может быть описано как единый процесс, в частности, формирование полос 3.44 и 3.21 эВ означает, что в результате поглощения части  $\text{Cu}^+$  и концентрация  $V_k^-$  на фазовых границах происходит ослабление связи между МК, сопровождающееся ростом поверхностной энергии. Материальной причиной переориентации связей в приповерхностной области МК в объем может быть сверхстехиометрия состава или (и) изменение валентности катионов [5]. Согласно представленным данным более вероятным следует считать изменение валентности  $\text{Cu}^+$  на  $\text{Cu}^{++}$ , в частности, первоначальная окраска образцов может создаваться иодом на поверхности МК и тогда термическое обесцвечивание образцов будет соответствовать формированию фазы  $\text{CuI}_2$ .

Отсутствие спектральных особенностей для образцов ПС-20 указывает на то, что ПКЧ в них имеют более широкий набор точечных структурных дефектов. Характер спектра образцов ПС-20 после прогрева идентичен спектру МК  $\text{CdS}$  в аналогичной матрице [5], при этом точка перегиба находится в области 2.45–2.5 эВ. Тем самым можно говорить о концентрировании подвижной меди в области межзерновых границ, образовании центров захвата и формировании поверхностного плазмона для совокупности МК в каждой ПКЧ. Близкие значения энергетических положений максимумов поверхностных плазмонов в спектрах ПКЧ  $\text{CdS}$  и  $\text{CuI}$  в ПС можно отнести за счет двух факторов: одинаковых условий синтеза, когда при получении МК  $\text{CdS}$  предварительно осаждаются МК  $\text{Cd} \cdot \text{I}_2$  из водного раствора  $\text{K} \cdot \text{I}$ , а также относительно большого сродства меди к электрону, что компенсирует ее однозарядное состояние.

Представление ПКЧ в микропористых стеклах как совокупности КМК типа субстрат-эпитакс позволяет дать общую схему механизма разрушения ПКЧ  $\text{AgI}$  в ПС-5 (ПС-15). При теплопередаче через стенки ПС охлаждение пристеночных МК происходит быстрее, чем охлаждение в объемных, и существует промежуток времени, когда функции ионоселективного эпитакса переходят к последним. В зависимости от структуры  $\text{AgI}$  скорость диффузии  $\text{Ag}^+$  в нем меняется от  $10^{-8}$

до  $10^{-5}$  см/с [7], т.е. время смещения  $\text{Ag}^+$  из пристеночных МК в объемные не превышает 1–2 с. Вследствие влияния стенок ПС структура пристеночных МК будет в значительной степени разупорядочена, т.е. энергия активации  $\text{Ag}^+$  в них будет сопоставима с таковой в  $\alpha\text{-AgI}$  и тогда поглощение  $\text{Ag}^+$  объемными МК ограничено лишь концентрацией в них  $V_k^-$ . В данном случае ориентация связей на поверхности МК в объем будет определяться сверхстехиометрией состава. Соотношение интенсивностей экситонных полос поглощения в спектрах ПС-5 [10] предполагает, что объем  $\gamma\text{-AgI}$  в 4–5 раз меньше объема  $\beta\text{-AgI}$ , в то время как фазовый переход  $\alpha\text{-}\gamma$  объемных МК за счет пристеночных предполагает равноценные концентрации фаз в ПКЧ. Противоречие устраняется, если пристеночные МК расположены в каналах между полостями [1], а интенсивности экситонных полос отражают соотношение межфазных и межзерновых границ при том, что вследствие высокой степени аморфизации основная масса пристеночных МК поглощается объемными по механизму твердофазного спекания. В подтверждение такой модели можно указать на фотомодификацию экситонных спектров КМК в соответствии с изменением концентрации собственных точечных дефектов в области межфазных границ субстрат-эпитакс [5,8,9], а также многократное усиление экситонной полосы  $\text{CuI}$ , в то время как объем вещества не меняется. Расположение  $\gamma$ -фазы в каналах между полостями с  $\beta$ -фазой соответствует их равномерному распределению в ПКЧ и термическому разрушению их на отдельные МК, а также низкой растворимости  $\text{AgI}$  [6].

Из вышеизложенного следует, что в технических объектах на основе системы микропористое стекло — полупроводниковые МК необходимо учитывать условия кристаллизации и эксплуатации, когда возможно как формирование ПКЧ, так и отдельных МК, взаимодействие которых с матриц может меняться в зависимости от внешних воздействий. Кроме того, необходимо учитывать возможность образования композиционных МК, свойства которых более отвечают свойствам МК в фотохромных стеклах.

Образцы ПС представлены Росковой Г.П. и Пехомской Т.С. Автор также благодарен Соловьеву Л.Е. за обсуждение и полезные замечания.

#### Список литературы

- [1] Двухфазные стекла / Под ред. Б.Г. Варшал. Л.: Наука, 1991. 276 с.
- [2] Волл В.А., Струц А.В. // Письма ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 6. С. 35.
- [3] Астахов М.В. и др. // Поверхность. Физ., хим., мех. 1992. № 4. С. 108.
- [4] Картужанский А.Л. и др. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. Вып. 6. С. 1323.
- [5] Бармасов А.В. и др. // Хим. высоких энергий. 1994. Т. 28. № 2. С. 38.
- [6] Кетва Т.Э. и др. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. Вып. 5. С. 781.
- [7] Физика суперionных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [8] Волл В.А. и др. // Неорг. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 841.
- [9] Картужанский А.Л. и др. // Опт. и спектр. 1989. Т. 68. Вып. 2. С. 332.
- [10] Резников В.А. и др. // Письма ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 22. С. 1.
- [11] Бутенко А.В. и др. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 1. С. 107.
- [12] Vlach A. et al. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. N 4. P. 2413.
- [13] Картужанский А.Л. и др. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. Вып. 6. С. 1196.
- [14] Резников В.А., Струц А.В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. Вып. 2. С. 335.