

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ α -AgI В β -AgI

А.В. Бармасов, В.А. Резников

Облучение кристаллов β -AgI светом из спектральной области длинноволнового края собственного поглощения приводит к окрашиванию кристаллов и образованию йодата серебра на их поверхности. Последующее исчезновение окраски сопровождается декорированием ребер и дефектов огранки металлическим серебром, а также ростом нитевидных и игольчатых кристаллов AgI на поверхности облучаемых кристаллов [1, 2]. Взаимосвязь между окрашиванием и кристаллизацией новой фазы проявляется наиболее отчетливо в двойниковых кристаллах при облучении либо обоих кристаллов, либо только матричного.

На рис. 1 представлен игольчатый поликристалл AgI, выросший из матричного в результате облучения последнего. При последующем облучении матричного кристалла ближним УФ-светом наблюдается окрашивание игольчатого кристалла в красный цвет. Наведенная окраска пропадает в течение 30–40 минут после прекращения облучения. Этот результат говорит о том, что образование центров окраски происходит в результате диссоциации неосновных носителей в областях наибольшего разупорядочения кристаллической решетки [3].

В ряде случаев окраска двойникового кристалла сохраняется, но размывается огранка, и в дальнейшем происходит отделение его от основного кристалла с образованием металлической фазы. В этой связи представляет интерес анализ состава и условий образования красных кристаллов.

Наиболее эффективно кристаллизация устойчивых красных кристаллов AgI происходила при облучении светом лампы накаливания тех кристаллов, которые ранее были подвергнуты УФ-облучению [1]. Из этого следует, что активную роль в формировании красных кристаллов играет поглощение энергии на примесных уровнях. Кристаллы β -AgI были подвергнуты облучению светом из спектральной области, дополнительной к области собственного поглощения. Использовалось лазерное излучение ($\lambda = 1061, 531, 633$ нм) при средней интегральной мощности до 1 Вт/см^2 . Образование красного AgI происходит во всех случаях за время от 1 до 72 часов после облучения, что указывает на существенную роль диффузии катионов в этом процессе. Увеличение концентрации точечных дефектов наиболее вероятно осуществляется по многофотонному механизму их размножения [4].

На рис. 2 представлен красный кристалл AgI, выросший на боковой грани β -AgI в направлении ортогональной оси β -AgI (увеличение в 80 раз).

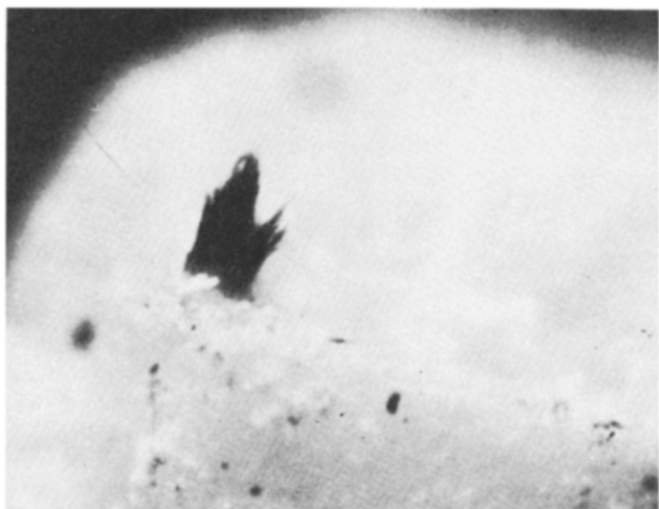


Рис. 1.



Рис. 2.

Методом дифференциальной микрокалометрии для красного AgI не было выявлено пика теплоемкости, связанного со структурным переходом $\beta \rightarrow \alpha$, уверенно регистрируемым для кристаллов $\beta-AgI$ той же массы. Красные кристаллы AgI существенно хуже растворяются в водном растворе KI по сравнению с $\beta-AgI$, однако их растворимость скачкообразно возрастает на два порядка при нагреве до 70–80 °С и становится выше растворимости $\beta-AgI$ при тех же условиях. Кроме того, при нагреве до 90–100 °С красные кристаллы AgI обратимо темнеют и увеличивают свой блеск. Эти данные указывают на то, что в красном AgI имеется большое число слабосвязанных катионов, переходящих в подвижное состояние при нагреве. Тонкие образцы не просветляются в скрещенных поляризаторах, т. е. представляют собой кубическую модификацию AgI .

Совокупность данных позволяет считать, что мы имеем дело с α -модификацией AgI , стабилизированной собственными дефектами в условиях комнатных температур.

Помимо указанных видов фотоиндуцированных изменений в ряде кристаллов $\beta-AgI$ отмечено образование полостей, ориентированных вдоль гексагональной оси кристалла, в которых при облучении можно наблюдать конденсацию йода. Жидкофазное состояние конденсата наиболее отчетливо проявляется при воздействии на кристалл электрическими импульсами, что приводит к синхронной подвижке конденсата. Образование йодата серебра на поверхности и конденсация йода в полостях по существу являются проявлением одного процесса – выхода дырок к поверхности с образованием свободного или связанного йода, поэтому образование полостей можно рассматривать как кристаллизацию катионных вакансий (см. также [5]). Возможность такого процесса показана на примере других соединений [6], аналогичный процесс описан в [7] для суперионных галоидосеребряных стекол.

Таким образом, совокупность различных форм светоиндуцированной перекристаллизации в одном соединении можно рассматривать как перераспределение массы вещества в объеме, а само различие форм связано с различной скоростью диффузии и относительной концентрацией продуктов фотолиза.

Кроме того, формирование $\alpha-AgI$ в условиях однородного притока Ag^+ или иных катионных комплексов, как и образование $\gamma'-AgI$ [5], означает определяющее влияние концентрации Ag^+ на структуру AgI , что совпадает с выводами, сделанными в работе [8].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бармасов А.В., Картужанский А.Л., Резников В.А. / ЛГУ.-Л., 1988.-15с.-Деп. в ВИНТИ 4.11.88, № 7899-В88.
- [2] Barmasov A.V., Reznikov V.A. Proc. 6th Symp. Photochemistry. Eisenach, 1988. P. 184.

- [3] Бармасов А.В., Гайсин В.А., Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Новиков Б.В., Резников В.А. X Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1989. Тезисы докладов, Т.2. С. 167-169.
- [4] Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 5. С. 1100-1103.
- [5] Бармасов А.В., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Картужанский А.Л. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 16. С. 83-87.
- [6] Карпинский Б.А. Всесоюзное совещание по росту кристаллов. Черноголовка. 1988. Тезисы докладов, т. 3. С. 372-374.
- [7] Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Бычков Е.А., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В.
- [8] Исаакян А.Р., Соколов А.В. // Электрохимия. 1988. Т. 24. В. 9. С. 1293.

Поступило в Редакцию
23 сентября 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 1

12 января 1990 г.

03; 12

© 1990

К МЕХАНИЗМУ СУБЛИМАЦИИ КРИОГЕННОГО ГАЗА

В.А. Резников

Теплоемкость твердого криогенного газа (ТКГ) в среднем в 3 раза меньше теплоемкости того же газа в жидком состоянии, а теплопроводность ТКГ в среднем в 3 раза больше его теплопроводности в жидком состоянии [1], что в сумме должно приводить к десятикратному росту скорости теплообмена ТКГ с нагревающей средой в сравнении с аналогичными порциями того же газа в жидком состоянии. Теплота плавления криогенных газов не менее чем в 7 раз меньше теплоты парообразования, что и определяет прямую сублимацию с поверхности ТКГ в условиях температурного напора, соответствующего прямому контакту с газом при температуре около 300 К или при облучении ИК излучением от тел, нагретых до той же температуры. Однако скоростная кинорегистрация теплообмена порции криогенного газа в объеме нагревающей жидкости, осуществляемая посредством локализации теплообмена в установившемся закрученном ламинарном потоке, показала, что скорость теплообмена не