

05

© 1992

СТРУКТУРА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ AgI

В.А. Р е з н и к о в, А.В. С т р у ц

Из анализа суммы данных по фотоиндуцированной кристаллизации следовало [1, 2], что плоская форма нитевидных кристаллов AgI есть следствие перекристаллизации в разупорядоченных доменах, а цилиндрическая – результат быстрой кристаллизации „выстреливанием“ из приповерхностного расплава. Количественный и спектральный анализ показывал, что элементный состав нитей близок к стехиометрическому в AgI и тогда из парожидкостной модели кристаллизации вероятно идентичность состава квазижидкостной фазы для обеих форм кристаллизации. Акт выстреливания означает, что эта фаза в кристалле AgI находится под небольшим давлением. В то же время, если рассматривать сферическую частицу AgI как предельный случай размывания огранки и структурного разупорядочения, то из 6^x отношения объемов кристалла $\beta - AgI$ и гранулы серебра (получаемой из него радиолитическим и фотолитическим облучением – 3) следует, что $30-35^x$ отношение объемов такой частицы и фотолитически получаемой из нее гранулы серебра [4] отвечает $5-6^x$ уменьшению плотности по отношению к исходному кристаллу.

Тот же вывод следует из формирования утолщений по длине цилиндрических нитей, из которых в дальнейшем осуществляется вторичная нитевидная кристаллизация. На рис. 1 изображена „ветка“ из матричной цилиндрической нити и дочерних нитевидных кристаллов AgI (100^x). В ряде случаев чередование узлов периодическое, а часть дочерних нитей имеет общее основание. Вторичная нитевидная кристаллизация происходит относительно медленно ($10-10^3$ с), а некоторые нити хрупкие и имеют огранку, т.е. реализуется характерная игольчатая кристаллизация из расплава [2].

Альтернативным периодическому является случай центрального утолщения, равномерно уменьшающегося к концам нити, когда конечным результатом будет „лист“ с каналами, объем которого не превосходит исходного объема нити [1].

Плоские нити растут не только из объема упорядоченной матрицы, но и из разупорядоченных двойниковых кристаллов или отдельных частиц AgI , и тогда возможна количественная оценка объемов и плотности нитевидного кристалла и матрицы.

На рис. 2 изображен один из наиболее интересных случаев кристаллизации плоских нитей из частицы AgI , где линейные размеры частицы прослеживаются по оставшемуся в центре „цветка“ следу (100^x). Нити имеют общий центр кристаллизации, а их

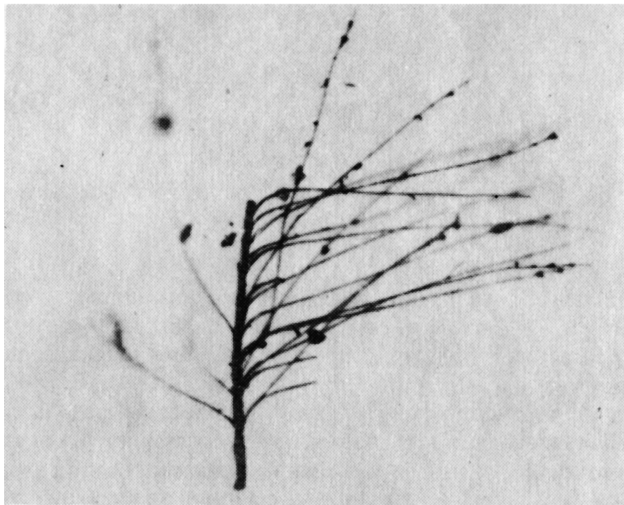


Рис. 1.

основания расположены в одной плоскости. Из сопоставления линейных размеров нитей и исходных частиц для нескольких подобных случаев следует $5-8^x$ разнища в плотности, что отвечает большей постоянной кристаллической решетки в нитевидном кристалле, характерной для кристаллов с молекулярными ионами. В пользу молекулярного состава квазижидкостной фазы говорит также фотоиндуцированное испарение и конденсация твердого раствора $RbI \cdot AgI$ и электростимулированное распыление AgI из канала в кристаллах $\beta - AgI$ [1, 2].

Тем самым, из морфологических отличий нитевидных кристаллов и вторичной кристаллизации (из нитей плоской формы при фотооблучении происходит рост гексагональных и кубических пластинок AgI - 3), различного характера поверхностной металлизации [3] и разной плотности следует, что состав квазижидкостной фазы не однороден, а морфологические особенности отражают отличие кристаллических структур.

Локальное разупорядочение решетки не осуществляется до атомарного уровня, т.к. кристаллизация из конденсированного „пара“ I^o и Ag^o при 290 К будет происходить с большой скоростью, что приведет к множественным структурным дефектам, а значит, к снижению оптической прозрачности и растрескиванию кристалла, что не наблюдается. Расположение нитевидных структур вдоль базисной плоскости $\beta - AgI$ совпадает с расположением фотогенерированных слоев $\gamma - AgI$ [1], причем δ -модификация предшествует различным видам перекристаллизации [2].

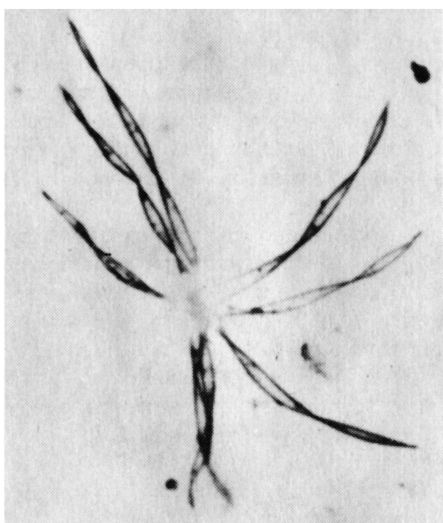


Рис. 2.

Из сказанного следует, что параметры решетки одной из нитевидных структур сходны с аналогичными для γ - AgI . Такое предположение подтверждается близкими значениями температур структурного фазового перехода (покраснение нити) и плавления у цилиндрических нитей и кристаллов β - AgI . После плавления нить преобразуется в пленку поликристаллического AgI , что указывает на относительную неустойчивость нитевидной структуры (термолиз молекулярного иона).

Перечисленным признакам может отвечать только структурная единица $I^{\circ} \cdot 2Ag^{+} \cdot I^{-}$, в которой I° замещает Ag^{+} в центре грани ПИК-структуры γ - AgI , а 4 молекулярных иона $2Ag^{+}$ ориентированы к I° . Объединяющая s -орбиталь молекулярного иона симметрично растянута между двумя I° в соседних ячейках. Отсутствие наведенной окраски отвечает ds -гибридизации на энергетическом уровне 2.8–2.9 эВ, что, с другой стороны, указывает на центральное прасположение других I° между растянутыми d -орбиталями молекулярных ионов. Действительно, если сродство I° к электрону 3.0 эВ [5], то энергетическое смещение d - или s -уровня будет в пределах 0.8 эВ, т.е. лишь на 0.2–0.3 эВ отличается от предполагаемых величин для точечного центра $2Ag^{+}I^{\circ}V_{Ag}^{-}$ и межузельного Ag^{+} [6]. В такой модели химическая связь вдоль оси нитевидного кристалла обеспечивается частичным перекрытием орбиталей $2Ag^{+}$ и I° , в то время как в поперечной плоскости она реализуется через диполь-дипольное взаимодействие, что может быть причиной продольного расчехления нитей, отсутствия огранки, а также отталкивания свободного конца нити

от металлического зонда, т.к. вдоль поверхности сосредоточена относительно большая концентрация отрицательных зарядов.

В рассмотренной структуре электронный переход при фотовозбуждении, как и в AgI , приведет к образованию связанной электрон-дырочной пары и, т.к. энергетическое положение I° (как h^+) слабо зависит от изменения кристаллической постоянной [7], а плотность распределения зарядов сохраняется, то энергия связи этой пары будет мало отличаться от таковой в γ - AgI (см. литературу в [2] и [6]).

Следуя фотолитической природе изменения структуры нити и тому, что оба типа нитей бесцветны (при кристаллизации нитей из двойниковых кристаллов последние обесцвечиваются - 1.3), можно допустить, что центр I° в окружении 4-х молекулярных ионов имеется в обоих типах структур. В этом контексте, а также из стехиометрии состава, электронейтральности и уменьшения плотности, в качестве другой структурной единицы следует рассматривать $I^{\circ} \cdot 3Ag^+ \cdot 2I^-$, где молекулярный ион $2I^-$ расположен между центрами двух молекулярных ионов $3Ag^+$. Учитывая большие размеры ионов и уменьшение кулоновского взаимодействия между $3Ag^+$ и $2I^-$ по сравнению с $2Ag^+$ и I^- , 4-5^x отношение поперечных размеров плоской нити можно рассматривать как отражение увеличения межионного расстояния. Кроме того, замена $2Ag^+$ на $3Ag^+$ приведет приблизительно к 2^x увеличению размера ячейки вдоль оси нитевидного кристалла. Сумма этих факторов и определяет собственно процесс нитевидной кристаллизации. Отделение нити от матричного кристалла тогда есть следствие перекристаллизации внутриобъемной части нити до структуры AgI в результате термоллиза и частичной линейной переориентации молекулярных ионов, что приводит к резкой разнице в величинах постоянных кристаллических решеток и электростатическому отталкиванию. Поперечное закручивание плоских нитей представляется не следствием дислокационной структуры матрицы AgI , а следствием электростатического взаимодействия, в результате расположения $2I^-$ между центрами $3Ag^+$, а I° между концами 4-х ионов $3Ag^+$, что создает избыточность положительного потенциала на плоской поверхности нити.

Рассмотренные модели структур позволяют объяснить различие поверхностной металлизации (точечной в плоских нитях и однородной в цилиндрических - [2, 3]). Действительно, электронный переход в системе $3Ag^+ \cdot 2I^- \cdot 3g^+$ даст $3Ag^+ - 2I^{\circ} - 3Ag^+$, смещение I° из центрального положения в сторону двух соседних серебряных молекулярных ионов (что относится и ко второму симметрично расположенному I°) и последующее образование бипирамидального центра Ag_6^{++} , который является элементарным центром с металлической связью [2] и центром последующей кристаллизации Ag_n . В системе двойных серебряных молекулярных ионов электронный переход приведет к линейной цепочке $^+6Ag^+$, удерживаемой по форме двумя I° на концах. Центральное положение йодной молекулы в центре Ag_6^{++} и относительная неустойчивость соседних

комплексов с атомарным йодом в результате термоллиза приведут к регалогенированию, что и проявляется как вторичная перекристаллизация в виде пластинок AgI .

Возможная суперпозиция обеих типов структур позволяет объяснить наблюдаемые отклонения от средних размеров нитей, а также структурирование плоских нитей в виде системы цилиндрических нитей.

Образование нитевидных кристаллов цилиндрической и плоской формы отмечено и для ряда других соединений, например, $AgIO_3$, Ag_2O , CdS , CuI и $LiIO_3$, в которых возможны структурные фазовые переходы, что позволяет допустить общность выше приведенных доводов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бармасов А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 16. С. 83.
- [2] Резников В.А. и др. // Ж. Физ. Хим. 1991. Т. 65. № 6. С. 1485-1552.
- [3] Бармасов А.В. и др. // Вестн. ЛГУ. 1989. Сер. 4. В. 3. С. 120.
- [4] Резников В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т.16. В. 22. С. 1.
- [5] Свойства неорганических соединений. Справочник под ред. Ефимова А.И. и др. 1983, Л.: Химия. 392 с.
- [6] Кехва Т.Э. и др. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. В. 4. С. 628.
- [7] Кехва Т.Э. и др. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. В. 5. С. 851.

С.-Петербургский
государственный
университет

Поступило в Редакцию
6 февраля 1992 г.