

СПЕКАНИЕ В ОДНО- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В.А. Волл

Термический синтез полиморфных соединений по методу зонной плавки обычно проводят при температурах выше температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента [1]. Фазовый переход (ФП) расплав-кристалл в условиях высокой концентрации примесей на фазовой границе и газовых включениях предопределяет образование макродефектов и упругих напряжений в формируемом кристалле [2]. В случае полиморфных соединений с высоким уровнем ионной подвижности в высокотемпературной фазе (одна из подрешеток находится в состоянии псевдорасплава -3) более целесообразным становится твердофазный синтез, являющийся по существу вариантом зонной плавки [4]. В данном случае имеется и технологическое преимущество, т.к. перемещение фазовой границы может происходить как следствие увеличения объема синтезируемой структуры или смещением границы поглощения лучистой энергии как результат роста новой фазы, а также за счет уменьшения светорассеяния в однофазной среде в сравнении с многофазной [5]. Фото- и радиационные изменения в полиморфных соединениях и стеклах [6-8] можно рассматривать как частный случай зонной плавки, когда поглощаемая энергия концентрируется фокусированием фононных колебаний решетки в анизотропной структуре [9] или локализуется в областях искажения внутрикристаллического потенциала, где наиболее вероятно уменьшение энергии связи и соответственно ее разрыв, что соответствует повышению эффективности твердофазной кристаллизации. Перекристаллизация будет происходить в направлении, наиболее предпочтительном для диффузии в исходном кристалле [6, 10]. Из сопоставления величин ионной подвижности и эффективности твердофазной перекристаллизации в стеклах и кристаллах до или после ФП в высокопроводящее состояние следует, что пространственная микронеоднородность состава является необходимым условием локализации энергии и направленности диффузии в твердом теле [6]. В то же время размеры различных видов фотоиндуцированной твердофазной перекристаллизации намного превосходят области микронеоднородности в структуре стекла или сформированного порошка [6], что и является одним из подтверждений существования фазы расплава в системе частиц, когда их укрупнение происходит по механизму смачивания твердой фазы жидкостью. Одним из подтверждений этому является комкование

в порошках AgI , CuI и др., когда плотность вещества в комках-гранулах по величине приближается к плотности поликристалла. Внутри формирующихся гранул последовательно можно наблюдать стеклообразную фазу и кристаллы с характерным габитусом. Рекристаллизацию в системе сформированного однокомпонентного порошка можно рассматривать как частный случай твердофазной кристаллизации, где области микрооднородности соответствуют единичной частице, а область контакта точечная в сравнении с ее размерами [11]. При термическом спекании, когда подводимая энергия, в первом приближении, однородно распределена в объеме, при вязком слипании [11] имеется лишь два типа фаз: полости-вещество. В данном случае областью наибольшего разупорядочения является область контакта и движение примеси происходит вглубь вещества, в общем случае в разных направлениях для различных пар спекаемых частиц, т.е. не происходит концентрирования примесей.

Светоиндуцированное фазовое разделение в многокомпонентной системе можно рассматривать как расслоение вязких жидкостей разного состава и слияние жидкостей одного состава [6], причем областью наибольшего разупорядочения является формирующаяся фазовая граница и (или) полость, куда и направлена диффузия примеси (принцип зонной плавки), что проявляется как образование микрофаз примесного состава ([6] и цитируемая там литература). Так, например, в $LiIO_3$ происходит не только фотокристаллизация нитевидных кристаллов того же состава, но и их металлизация из состава биографических примесей.

Практически система однородных частиц труднодостижима, что наряду с неоднородностью поля температур является причиной неоднородности состава при спекании порошков и разного размера пор.

В качестве подтверждения вышеизложенного рассмотрим термическое и фотоиндуцированное спекание порошковой композиции AgI , CuI с массовым составом компонентов, отвечающим равноценному содержанию Ag и Cu в конечном продукте $Ag_{1-x}Cu_xI$. Чистота исходных компонентов не хуже ОСЧ. Твердофазный синтез купрата серебра (КС) наиболее эффективно осуществлялся при 330–350 °С, что отвечает суперионному AgI и началу ФП в CuI , а также наибольшему соответствию структур кристаллических решеток [3]. Средний размер частиц КС 5–10 мкм и в 1,5–2,0 раза превышает средний размер частиц исходных компонентов. Спектр люминесценции полученного порошка при 80 К и возбуждении излучением N_2 -лазера ($\lambda = 337$ нм) содержит интенсивную полосу с максимумом 416,5 нм, отвечающей излучательной рекомбинации экситонного возбуждения в КС с составом Ag и Cu , близким к равноценному [12]. Нагрев порошка КС до 650 °С (температура плавления CuI – 600 °С, а AgI – 554 °С) не приводит к образованию моно- или поликристаллического слитка. После нагрева на стенках кварцевой ампулы наблюдается белый налет, спектрально идентифицируемый как γ - CuI .

т.е. происходит взаимодействие порошка со стенкой ампулы (аналогично как и при плавлении суперионных стекол -6). Малоинтенсивное облучение непрерывным светом из ближней УФ-области фотолизирует γ - CuI до окрашенного слоя мелкодисперсной меди. При локальном концентрировании светового потока из спектральной области длинноволнового края собственного поглощения (350-450 нм) до 0.1-0.15 Вт/см² наблюдается образование темных гранул объемом до 5 мм³, которые после облучения приобретают цветность окружающего порошка и соответствуют ему спектрально, т.е. также являются КС аналогичного или близкого состава. Нагрев излучением из спектральной области 350-450 нм не превышает 200 °С, однако наведенное поглощение в видимой области спектра увеличивает полезную мощность излучения в 4-5 раз, и тогда температура расплава находится в области 800-1000 °С. Тем самым температура плавления твердого раствора оказывается выше температур плавления исходных солей.

Согласно спектрам люминесценции собственных и фотоиндуцированных структурных дефектов, записанных при непрерывном возбуждении в спектральной области 310-370 нм и 290 К, наблюдаются две полосы с максимумом 445-448 нм и 500 нм, причем спектр возбуждения для этой области имеет два максимума: 313 нм и более интенсивный 360 нм. Характер спектра, энергетическое положение максимумов полос и их смещения при изменении мощности возбуждения совпадают с люминесценцией собственных структурных дефектов в $AgNaI$ [13]. Кроме того, максимум возбуждения 313 нм отвечает резонансному поглощению межузельного Ag^+ , а максимум возбуждения 360 нм совпадает с плазмонным поглощением в аналогичных по составу МК КС [13, 14], а также с экситонным поглощением в γ - CuI [15]. Более подробно спектроскопия КС будет рассмотрена в отдельном сообщении. Из аналогии структур $AgNaI$ и $CuNaI$ [3, 12] можно допустить, что в результате облучения в полосе фундаментального поглощения будет генерироваться Cu^{++} [16], т.к. энергия ионизации Cu^+ на 0.2 эВ меньше, чем энергия ионизации Ag^+ [3]. Ионизация катиона в поле структурного дефекта как первичного продукта фотолиза рассмотрена в (6, 13, 16 и др. работах). Основными структурными дефектами в КС при 290 К будут межузельный Ag^+ и V_{Ag} , т.к. энергия активации Cu^+ больше энергии активации Ag^+ [3], что также подтверждается выше приведенными спектральными данными. В КС ФП в высокопроводящее состояние происходит в области 170-180 °С, и тогда наведенное обратимое поглощение аналогично таковому в эпитаксиальных МК AgI и кристаллах Ag_4RbI_5 [6] и определяется формированием агрегатов A_0 совместно с парными йодными центрами (более подробно обратимое наведенное поглощение в A_0NaI рассмотрено в отдельной работе - в печати). Одновременно облучение будет сопровождаться реионизацией парных йодных центров, поглощающих в красной области спектра [17]. Орбитальный радиус 1^0 (0.1 нм) сопоставим с ионными радиусами A_0^+ и Cu^+ [18], тем самым правомерно образование молекуляр-

ных центров ($Ag \cdot CuI$)⁺ посредством $d-s$ гибридизации в Ag^+ и Cu^{++} и захватом электрона от I^- . В результате фотоионизации таких центров между ними возможно образование металлической связи опосредованно через p -уровень йода. В подобной структуре 1^0 можно рассматривать как элемент замещения в ЦК-решетке [18], однако возможно и парное расположение йодных центров в бипирамидальной ячейке [19].

Температура плавления твердого раствора $AgCu$ с равноценным составом компонентов $784^\circ C$ [20], что отвечает полученным данным.

Таким образом, частицы суперионного $Ag_{1-x}Cu_xI$ могут рассматриваться как идеально однородные, при этом отсутствие в них комкования и спекания при нагреве является результатом оттаивания однородно заряженных частиц.

Приведенные рассуждения ограничены лишь рамками полиморфных соединений, что позволяет распространить их на ВТСП-керамики. Подтверждением здесь могут служить соответствие наиболее эффективных температур синтеза температурам структурных фазовых переходов в одном или нескольких составляющих композиции окислах, а также рассматриваемые в настоящее время модели $d-s$ природы проводимости в ВТСП керамиках [21]. Аналогия кристаллохимических структур ВТСП керамик и суперионных соединений [22] может быть рассмотрена на примере структуры нитевидных кристаллов состава AgI , в которых возможен разный относительный вклад электронной, дырочной или ионной проводимости в зависимости от внешних условий [19].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
- [2] Левицкий Ю.Т. Макроскопические дефекты кристаллической структуры и свойства материалов. М.: Наука, 1988. 200 с.
- [3] Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона, Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [4] Риз А. Химия кристаллов с дефектами. М.: ИЛ, 1956. 135 с.
- [5] Васильев В.А., Резников В.А. // Авт. св. СССР № 1414012, 1988, Бл. 4.
- [6] Бармасов А.В., Резников В.А. // Деп. ВИНТИ. 1989. 6859-В89. 30 с.
- [7] Жданов В.Г., Малиновский В.К. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. В. 5. С. 343.
- [8] Бреховских С.М., Тюльнин В.А. Радиационные центры в неорганических стеклах, М.: Энергоатомиздат, 1988. 197 с.

- [9] Акимов А.В., Басун С.А., Каплян-ский А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. В. 10. С. 491.
- [10] Евсеев Б.С. // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 8. С. 1543.
- [11] Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1989 С. 46.
- [12] Юнакова О.Н., Милославский В.К., Нойман Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 1. С. 44.
- [13] Кехва Т.Э., Резников В.А., Картужанский А.Л. и др. Тез. докл. Всес. сов. по радиационным гетерогенным процессам, КемГУ, 1990. Т. 2.
- [14] Картужанский А.Л., Коржова Ю.В., Плаченнов Б.Т., Резников В.А. Тез. I межд. симп. УМДЕТР-91, Рига, С. 51.
- [15] Vlacha A., Christensen N.E., Cardona M. // Physical Rev. B. 1986. V. 33. N 4. P. 2413.
- [16] Григоренко Н.Н., Врублевский А.И., Каратаева Т.П., Свиридов В.В. Тез. X Всес. сов. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Черногловка. 1989. Т. 11. С. 77.
- [17] Компан М.Е., Кузьминов Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 1. С. 25.
- [18] Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. 295 с.
- [19] Резников В.А., Струц А.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 10.
- [20] Малышев В.М., Румянцев Д.В. // Серебро. М.: Металлургия, 1976. 311 с.
- [21] Иванченко Ю.М., Филиппов А.Э. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 10. С. 51.
- [22] Сумароков В.Н., Тарасенков В.А., Чистов А.Г. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 9. С. 2081.

Поступило в Редакцию
6 апреля 1992 г.