

Деформационный отклик плоских микрокристаллов галогенида серебра AgBr на излучение видимого спектра

А. Х. Ципинова, Э. Х. Шериева, И. К. Азизов

В работе рассматривается деформационное действие света на крупные плоские микрокристаллы (ПМК) галогенидов серебра AgBr толщиной порядка 40–80 нм и диаметром в пределах 40–500 мкм, синтезированных методом контролируемой двухструйной эмульсификации (КДЭ).

Ключевые слова: плоские микрокристаллы, метод двухструйной эмульсификации, ионы серебра и брома, коэффициент поверхностного натяжения, фотоионизация, длина свободного пробега.

Ссылка: Ципинова А. Х., Шериева Э. Х., Азизов И. К. // Прикладная физика. 2019. № 1. С. 77.

Reference: A. Kh. Tsipinova, E. Kh. Sherieva, and I. K. Azizov, Prikl. Fiz. No. 1, 77 (2019).

Введение

Галогениды серебра (общее обозначение AgHal) находят широкое применение в производстве светочувствительных материалов, различных оптических и радиационных детекторов, люминофоров, твердых электролитов и т. п., а также в химии они используются как эффективные катализаторы различных процессов. Всё это предопределяет интерес к дальнейшему и всестороннему изучению свойств семейства AgHal, которое на практике представлено в основном в виде хлорида, бромида и иодида серебра.

В последнее время особенно пристальное внимание со стороны исследователей сосредоточено на деформационном воздействии света на крупные плоские микрокристаллы (ПМК) галогенидов серебра [1–5], например, AgBr, в интересах изучения возможностей использования этого явления для создания фотоматериалов для регистрации излучений небольших интенсивностей и при малых временах экспонирования.

Цель данной работы – детальное изучение деформационного действия света на крупные плоские микрокристаллы галогенидов серебра

AgBr толщиной порядка 40–80 нм и диаметром в пределах 40–500 мкм.

Постановка работы

В твердом состоянии все галогениды серебра представляют собой ионные кристаллы. Это значит, что их кристаллическая решетка образована правильным чередованием катионов серебра Ag⁺ и анионов галогена Hal⁻, которые удерживаются на своих местах преимущественно электрическими силами притяжения разноименных зарядов.

На сегодняшний день наиболее оптимальным методом получения плоских микрокристаллов галогенида серебра является метод контролируемой двухструйной эмульсификации (КДЭ). Однако при синтезе ПМК их размеры и формы имеют значительный разброс, что показывает изучение ПМК на атомно-силовом микроскопе (см. рис. 1).

В нашем случае после осаждения крупных микрокристаллов дополнительно вливали 15%-раствор аммиака, закрыв плотно отверстие реакционной колбы, затем доводили полученный раствор до кипения и, в конечном итоге, его медленно охлаждали в течение 2–4 часов в темноте. При повышении температуры растворимость микрокристаллов AgBr в аммиачной среде сильно возрастает, более мелкие кристаллы растворяются. Медленное охлаждение приводит к падению растворимости и медленному выделению AgBr из раствора. При такой методике получались более крупные по диаметру кристаллы AgBr.

Далее в экспериментах обеспечивались условия, чтобы электромагнитная волна видимого диапазона ($\lambda = 400\text{--}700$ нм) попадала на поверхность ПМК нормально.

Ципинова Аминат Хажмусовна, доцент, к.ф.-м.н.
Шериева Эльвира Хусеновна, вед. инженер, соискатель.
Азизов Иссуф Кадырович, директор центра, д.ф.-м.н., профессор.
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х. М. Бербекова.
Россия, 360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
E-mail: teuva.ella@mail.ru

Статья поступила в редакцию 8 октября 2018 г.

© Ципинова А. Х., Шериева Э. Х., Азизов И. К., 2019

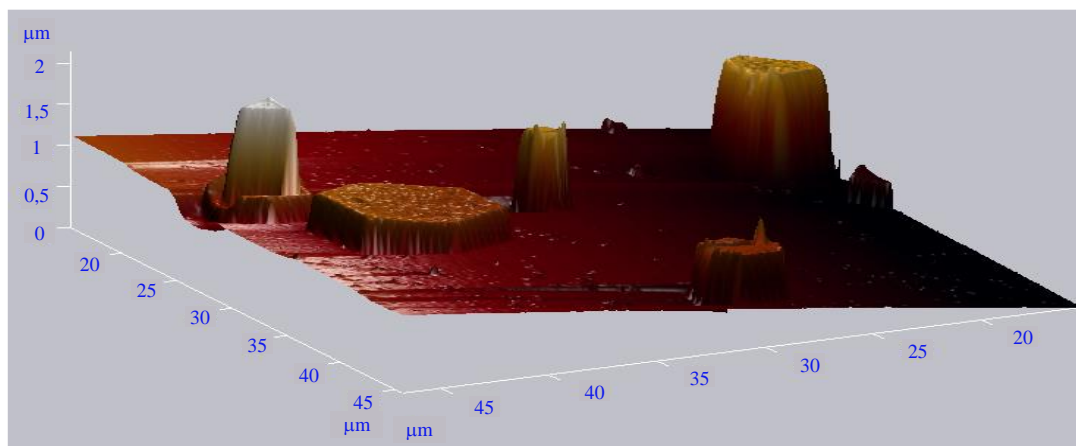


Рис. 1. Изображение плоских микрокристаллов (ПМК), полученное с помощью атомно-силового микроскопа.

Проведенные нами ранее исследования [1–3] показали, что незначительная часть плоских микрокристаллов треугольной формы толщиной 40–80 нм под действием на них видимого света дефор-

мируются в виде загибания вершин треугольника (рис. 2). Деформация происходит в течение несколько секунд, причем деформировались только оптически прозрачные кристаллы.

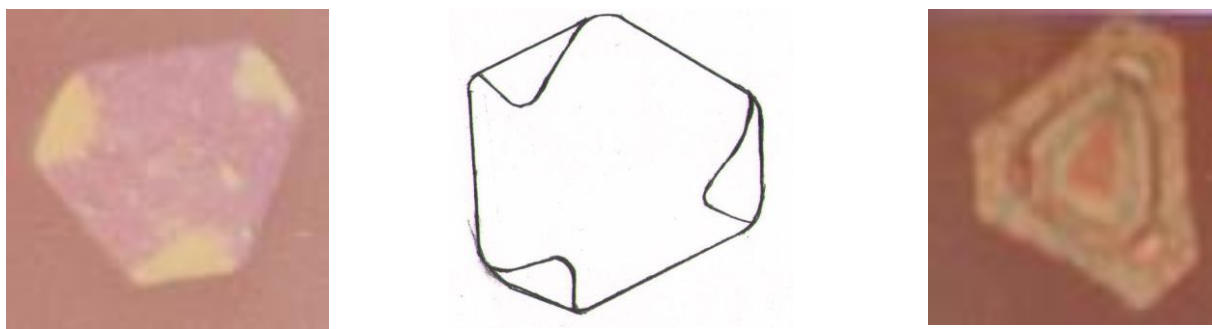


Рис. 2. Деформация микрокристалла под действием света.

Сложность проведения экспериментального и теоретического анализа наблюдаемого эффекта заключается в несовершенстве технологического процесса синтеза плоских микрокристаллов треугольной формы с соотношением эффективного диаметра поверхности микрокристалла и толщины порядка 10^3 – 10^4 .

Исследование деформационного отклика

Для исследования деформационного отклика на видимый спектр излучения плоские микрокристаллы треугольной формы диаметром 40–500 мкм наносились на стеклянную подложку, причём гранью (111). В этом случае поверхность кристалла может состоять из положительных ионов серебра Ag^+ или из отрицательных ионов брома Br^- .

Рентгенодифрактометрический анализ фотографических эмульсий, содержащих плоские кристаллы, показал существование определенной текстуры, ориентировка которой совпадает с

плоскостью (111). Если иметь в виду, что счетчик рентгеновского излучения фиксирует грани, параллельные поверхности образца, то из сопоставления этих экспериментальных данных можно заключить, что верхние и нижние поверхности ПМК ограничены гранями (111). Предположив, что верхняя грань (111) бромида серебра состоит из сетки Br^- , при избытке Br^- в дисперсной среде поверхность ПМК заряжается отрицательно. Для компенсации избыточного отрицательного заряда поверхности из объема ПМК вытягиваются подвижные Ag^+ -ионы, которые могут локализоваться на поверхностных энергетических уровнях. Такому процессу ничего практически не мешает.

Теоретический анализ

Ионы на поверхности кристалла обладают избыточной потенциальной энергией, так как они являются центрами, в которых заряд не сбалансирован полностью ближайшими соседями, как это

происходит в глубине кристалла. Всё это приводит к возникновению поверхностного натяжения σ в кристалле:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{S}, \quad (1)$$

$$\Delta W = W_1 + W_2. \quad (2)$$

В формуле (2) учтены избыточная потенциальная энергия, состоящая из W_1 – энергии взаимодействия атомов на гранях с атомами в глубине кристалла, и W_2 – электростатическая часть поверхностного натяжения. Через S обозначена площадь поверхности микрокристалла.

На сегодняшний день проведено достаточно большое количество экспериментальных и теоретических исследований по определению поверхностного натяжения частиц серебра [4]. Значение коэффициента поверхностного натяжения используется для объяснения процессов, протекающих при росте и образовании серебряных центров во время фотолиза. То, что вблизи поверхности кристалла происходит сокращение межплоскостного расстояния и, как следствие этого, происходит деформация решетки, рассматривалась во многих работах [5]. На поверхности происходит смещение ионов, при котором устанавливается равновесие между силами притяжения и отталкивания со стороны ближайших ионов, находящихся в глубине кристалла. Смещения ионов убывают по мере удаления от поверхностного слоя, что приводит к уплотнению поверхностного слоя. На ионы противоположного знака действуют противоположно направленные силы, и вся ионная система смещается как единое целое. Для оценки коэффициента поверхностного натяжения AgBr применим формулу из работы [5]:

$$\sigma = 0,00888 \frac{e^2}{d^3}, \quad (3)$$

где $d = 5,7748 \text{ \AA}$ – постоянная решетки AgBr).

Результаты, полученные при вычислении по формуле (3) значения $\sigma = 1,3 \text{ Н/м}$, достаточно хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [6]. Но в рассматриваемом нами случае возникает еще дополнительная деформация под действием света и теперь необходимо ввести поправку в значение поверхностного натяжения, полученное с помощью формулы (3).

Как известно, при поглощении света галогенидом серебра происходит внутренний фотоэффект, т.е. появление свободных электронов и дырок, перемещающихся в пределах микрокристаллов до тех пор, пока они не будут захвачены примесными центрами или дефектами решетки.

При этом константа прямой рекомбинации свободных электронов и дырок незначительна, например, для AgBr она составляет $1,5 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [7].

Следовательно, дополнительная деформация может происходить только за счет перераспределения образующихся под действием света зарядов на поверхности плоского микрокристалла. Фотоэлектроны, образовавшиеся после засветки микрокристаллов видимым излучением, создают вокруг себя сильное электрическое поле [8]. Под действием электрического поля электронов к ним будут смещаться положительные ионы серебра, образовавшиеся при облучении видимым светом, и атомы серебра в виде диполей, находящиеся на поверхности микрокристалла, а также междоузельные ионы серебра. Перемещение междоузельных атомов и ионов серебра вызывает в решетке напряжение сжатия, а вакансия, наоборот, является относительно сильным центром растяжения, т.к. окружающие атомы смещаются по направлению к ней. Области сжатия и растяжения возникают и вокруг дислокаций. Поэтому между дислокациями и точечными дефектами возникает упругое взаимодействие. В области растяжения возникает повышенная концентрация ионов серебра и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия наоборот [9]. На рис. 3 изображены деформационные явления, возникающие при изменении концентрации вакансии в твердых телах.

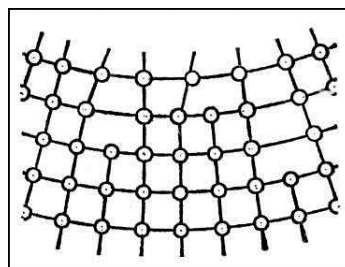


Рис. 3. Деформационные явления при изменении концентрации вакансии в твердых телах.

Более подробно это явление отражено на рис. 4. Если рассмотрим участок ПМК (рис. 4, а), то под действием внешнего облучения микрокристалл начнет выгибаться и примет форму дуги (рис. 4, б).

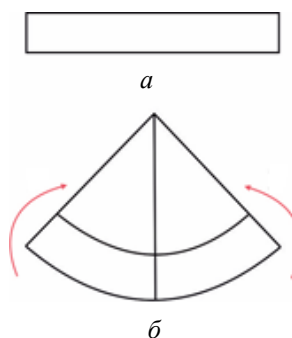


Рис. 4. Форма плоского микрокристалла после деформации под действием света.

Далее для расчета электростатической части коэффициента поверхностного натяжения рассмотрим взаимодействие между фотоэлектронами и ионами серебра на поверхности микрокристаллов галогенида серебра [10].

Потенциальную энергию взаимодействия фотоэлектрона с ионом серебра представим в виде:

$$U = \frac{e q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (4)$$

где $q = \frac{1}{2} \times e$ заряд иона Ag_i^+ ; $\epsilon = 12$ – диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная (в системе СИ), r – расстояние между фотоэлектроном и ионом серебра.

Минимальное расстояние, на которое может подойти электрон к иону, определяется из закона сохранения энергии

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r} = \frac{mv^2}{2}. \quad (5)$$

При этом условии минимальное расстояние получается порядка $1,9 \times 10^{-9}$ м.

Так как после фотоионизации электрон отдает избыточную энергию в решетку кристалла и далее совершает тепловое броуновское движение [10], то его скорость при комнатной температуре можно оценить:

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,12 \times 10^5 \text{ м}. \quad (6)$$

Тогда сечение захвата электрона равно $S = \pi r^2 = 1,13 \times 10^{-17} \text{ м}^2$.

Из условия $L = \frac{1}{N_c S}$, находим длину свободного пробега фотоэлектрона L , равную примерно $5,8 \times 10^{-8}$ м при концентрации примеси ионов серебра порядка $N_c = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Изменение потенциальной энергии системы зарядов определяется работой по перемещению зарядов в электростатическом поле микрокристалла E :

$$\sigma_{\text{доп.}} = \frac{W_2}{S} = \frac{A}{S} = \frac{FL}{S} = \frac{eELN_\phi}{S}. \quad (7)$$

В формуле (7) приняты обозначения: $S = 10^{-9} \text{ м}^2$ – площадь поверхности микрокристалла AgBr ; N_ϕ – число фотоэлектронов, образующихся при засветке микрокристалла излучением лазера мощностью $p = 2$ Вт и длиной волны $\lambda = 450$ нм в течение времени $t = 10^{-7}$ с. При этих условиях коэффициент поверхностного натяжения составляет примерно $\sigma_{\text{доп.}} = 4,2 \text{ Н/м}^2$.

Таким образом, мы выявили прямую связь между деформацией кристалла под действием света и взаимодействием электронов и примесей ионов серебра в микрокристаллах галогенида серебра. Деформация ПМК с соотношением эффективного диаметра поверхности и толщины порядка 10^3 – 10^4 напрямую зависит от интенсивности света. Поэтому рассматриваемое явление может быть использовано при создании фотоматериалов для регистрации излучений небольших интенсивностей и при малых временах экспонирования.

Заключение

В работе рассмотрено деформационное действие света на крупные плоские микрокристаллы (ПМК) галогенидов серебра AgBr толщиной порядка 40–80 нм и диаметром в пределах 40–500 мкм, синтезированных методом контролируемой двухструйной эмульсификации.

Выявлена прямая связь между деформацией кристалла под действием света и явлением взаимодействия электронов и примесей ионов серебра в микрокристаллах галогенида серебра.

Установлено, что деформация ПМК с соотношением эффективного диаметра поверхности и толщины порядка 10^3 – 10^4 напрямую зависит от интенсивности света. Поэтому рассматриваемое явление может быть использовано при создании фотоматериалов для регистрации излучений небольших интенсивностей и при малых временах экспонирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азизов И. К., Лиев А. Х., Хоконов Х. Б. // Кристаллография. 2002. Т. 6. С. 346.
2. Азизов И. К., Лиев А. Х., Хоконов Х. Б. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 346.
3. Azizov I. K., Belimgotov B. A., Kardanova Z. I., Khokonov Kh. B. // Crystallography Reports. 2012. Vol. 57. P. 920.
4. Чернов С. Ф. Образование новой фазы в системах с малым объемом. – М.: Макс-пресс, 2012.
5. Глауберман А. Е. // Журнал физической химии. 1949. Т. 23. № 2. С. 124.
6. Горяев М. К., Смирнов А. П. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2014. № 165. С. 52.
7. Гранзер Ф. С. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1986. Т. 31. № 2. С. 146.
8. Пивень О. Б., Пивень А. Б., Пивень Б. Т. // Вестник Черкасского технологического университета. 2009. № 2. С. 97.
9. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа, 1985.
10. Осипьян Ю. А. Вестник Российской академии Наук. 2006. Т. 76. № 10. С. 899.
11. Тараканов А. Ю., Новиков Г. Ф., Алфимов М. В. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1988. Т. 33. № 5. С. 357.

Deformation response of a flat AgBr microcrystals on the visible radiation

A. Kh. Tsipinova, E. Kh. Sherieva, and I. K. Azizov

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov
173 Chernyshevskogo st., Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, 360004, Russia
E-mail: teuva.ella@mail.ru

Received December 12, 2018

Consideration is given to the effect of light on large flat microcrystals (PMK) of silver halides of AgBr with a thickness of about 40–80 nm and a diameter in the range of 40–500 μm , synthesized by the method of controlled two-jet emulsification (CTE). Although today the most optimal method for producing flat microcrystals (FMK) of silver halide (AgHal) is the CTE method in the synthesis of MK, their sizes and shapes have a significant variation. After deposition of large microcrystals, a 15 % ammonia solution was poured in, tightly closing the opening of the flask, bringing the resulting solution to a boil, after which it was slowly cooled for 2–4 hours in the dark. As the temperature rises, the solubility of AgBr microcrystals in the ammonia medium greatly increases, and smaller crystals dissolve. Slow cooling leads to a decrease in solubility and slow release of AgBr from the solution. With this technique, AgBr crystals larger in diameter were obtained. The electromagnetic wave of the visible range (400–700 nm) hits the MK surface normally.

Keywords: flat microcrystals have, the double-jet emulsification, silver and bromine ions, surface tension coefficient, photoionization, free path length.

REFERENCES

1. I. K. Azizov, A. Kh. Liev, and Kh. B. Khakonov, *Crystallography* **6**, 346 (2002).
2. I. K. Azizov, A. Kh. Liev, and Kh. B. Khakonov, *Crystallography* **48**, 346 (2003).
3. I. K. Azizov, B. A. Belingotov, Z. I. Kardanova, and Kh. B. Khokonov, *Crystallography Reports* **57**, 920 (2012).
4. S. F. Chernov, *The formation of a new phase in systems with a small volume* (Max Press, 2001) [in Russian].
5. A. E. Glaubergerman, *Journal of Physical Chemistry* **23** (2), 124 (1949).
6. M. K. Goryaev and A. P. Smirnov, *Izvestiya Rossiiskogo Gos. Pedagog. Universiteta*, No. 165, 52 (2014).
7. F. S. Granzer, *Journal of scientific and applied photography and cinematography* **31** (2), 146 (1986).
8. O. B. Piven, A. B. Piven, and B. T. Piven, *Bulleten Cherkas. Tekhnolog. Universiteta*, No. 2, 97 (2009).
9. P. V. Pavlov and A. F. Khokhlov, *Solid State Physics* (Vyssh. Shkola, Moscow, 1985) [in Russian].
10. Yu. A. Osipian, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences* **76** (10), 899 (2006).
11. A. Y. Tarakanov, G. F. Novikov, and M. V. Alfimov, *Journal of scientific and applied photography and cinematography* **33** (5), 357 (1988).