

05.3; 07

© 1992

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $AgBr$ В.А. Волл, А.Л. Картужанский,
А.В. Струц

Среди моногалогенидов серебра ($AgHal$) полиморфным является AgJ , что может быть следствием относительно большого радиуса J^- (0.22 нм) и поляризуемости внешней электронной оболочки J^0 [1]. В фотоматериалах используется легированный $AgBr$, т.к. в нем фотолитические центры Ag_n более стабильны, а энергия образования наименьшая [1]. Однако AgJ наиболее удобен для исследования фотоиндуцированной кристаллизации (ФИК) и построения модели образования и роста Ag_n , т.к. может моделировать и центры чувствительности с ОЦК-структурой кристаллической решетки [2]. Из анализа различных форм ФИК в $\beta-AgJ$ следует первичность индуцирования γ -фазы, причем энергия фазового перехода (ФП) уменьшается фото-, термо- или электростимулированием, а также легирующими примесями и снижением вклада поверхностной энергии. Модельные исследования ФИК в номинально чистых и легированных $AgBr$ и $AgCl$ показали, что разные формы Ag_n кристаллизуются из ПЦК-структуры нитевидного AgJ или поверхностных эпитаксов состава Ag_3SBr с ОЦК-структурой [3, 4].

Постоянная решетки $AgBr$ (0.577 нм) на 10% больше постоянной $\alpha-AgJ$ (0.507 нм) и при вакансионном (термически или легированием инициируемом) „распухании“ в $AgBr$ энергетически выгодна ПЦК или ОЦК-структура. Ионный радиус Br^- на 10% меньше ионного радиуса J^- , т.е. изменение структуры $AgBr$ с частично искаженной решеткой типа $NaCl$ может произойти без существенных энергетических затрат.

Фотогенерирование Ag_n в $AgHal$ происходит в областях концентрирования биографических или легирующих примесей с повышенной концентрацией френкелевских дефектов [1-6], где искажена периодичность внутрикристаллического потенциала и структуры решетки. Ячейка типа $NaCl$, содержащая межузельный Ag^+ , может рассматриваться как промежуточная к ОЦК-структуре. Первичные искажения структуры в $AgHal$ спектрально проявляются как наведенные полосы, связываемые с центрами V_{Ag}^- и Ag^+ и уж затем генерируются полосы галоидосеребряных молекулярных центров [7]. Первичность вакансионного центра может быть связана с генерацией Ag^{++} , однако точечного фотоиндуцированного френкелевского дефекта недостаточно для образования молекулы серебра за единицы наносекунд (время жизни Ag^{++} при 290 К) и этот процесс более

вероятен в поле межузельного Ag^{++} . В то же время, генерация Ag^{++} в $\beta-Ag$ не приводит к образованию $d-d$ связи, как необходимой предпосылки устойчивости $2Ag^+$, т.к. в гексагональной ячейке расстояние до ближайшего J^- меньше, чем до межузельного Ag^+ и ионизация J^- до J^0 первична, что, при захвате фотозлектрона, приводит к образованию короткоживущего центра $2Ag+J^0$ [8]. Напротив, в ПЦК- или ОЦК-ячейке межионные расстояния отвечают первичности образования ковалентного типа $d-d$ связи обобществлением d -электрона Ag^+ на свободный d -уровень Ag^{++} с последующим образованием устойчивого центра Ag^+J^0 при захвате электрона центром Ag_2^{++} до ближайшего J^- .

В структуре решетки типа $NaCl$ с точечной ячейкой, содержащей межузельный Ag^+ , молекула Ag_2 или Ag_3 будет термализована, если нет упреждающего или последовательного генерирования френкелевских дефектов в области Ag_n , как собственного структурного дефекта.

ФИК Ag_n из разупорядоченной ПЦК-структуры AgJ показана для макро- и микрокристаллов [2]. Аналогичные эффекты продемонстрированы и в номинально чистых макро- и микрокристаллах $AgBr$ [4, 9], что допускает и аналогию изменения структур. Элементарной ячейкой Ag_n является Ag_6 с ПЦК-структурой, которая может формироваться из Ag^+ , расположенных в тетраэдрических позициях в ОЦК- или искаженной ПЦК-структуре $AgNaI$ без существенных энергозатрат [10]. Тем самым, если доменообразование считать предпосылкой структурного ФП, то существование такого в легированных $AgCl$ и $AgBr$ следует уже из [6]. Аналогично, если нитевидная кристаллизация основного состава также предполагает ПЦК-структуру исходной матрицы [10], то фаза $AgBr$ с ПЦК-структурой должна существовать в легированных кристаллах $AgBr$ и в стеклах; содержащих $AgBr$ как фотоиндуцированную фазу [11].

Концентрация растворенного в $AgBr$ Ag 10^{-11} - 10^{-12} моль/см³ в монокристаллах и может существенно повышаться в микрокристаллах [1]. Действительно, термообработка голографических микрокристаллов (МК) $AgBr$, согласно спектральным и электронномикроскопическим данным, приводит к выделению частиц Ag на поверхности МК [9]. Концентрация Ag в этих частицах (при пересчете размеров МК и частиц Ag_n на соответствующие решеточные постоянные) достигают 10% от числа ячеек в МК $AgBr$, что соответствует одному межузельному атому или молекуле Ag_2 на 27 ячеек и должно вносить искажение во всю структуру МК. Сверхстехиометрия по Ag следует из кристаллизации в растворе электролита, когда на затравке ослаблено кулоновское и преобладает $Ag-Ag$ взаимодействие. По мере роста МК и уменьшения относительного вклада поверхностной энергии увеличивается диффузия растворенного Ag к поверхности и может изменяться структура МК. Повышение концентрации Ag и увеличение симметрии решетки должны приводить к росту ионной подвижности, что наблю-

далось для МК $AgBr$, выращенных в пористом стекле, т.е. в том случае, когда вклад поверхностной энергии на единицу объема соизмерим с таковым в больших кристаллах, а относительная концентрация Ag соизмерима с таковой в МК. Большая ионная подвижность для МК $AgBr$ в пористом стекле выражается в виде большой длительности тока заряда-разряда до уровня, характерного в суперионных МК, при измерении конденсаторной фотоЭДС [9] и их относительно большой фоточувствительности в условиях низких температур (80 K), в частности к наносекундным световым импульсам, что также характерно для суперионных МК [8, 12]. Здесь можно отметить, что хорошо известна более высокая чувствительность МК $AgBr$ октаэдрической формы, т.е. формы кристаллизации $\alpha - AgI$ с наибольшим содержанием Ag [13].

Следуя аналогии с Ag , фотоиндуцированный ФП в $AgBr$ более вероятен при нс-облучении, т.к. непрерывное облучение при мощности более 0.1 Вт/см² приводит к необратимому фотолизу [8].

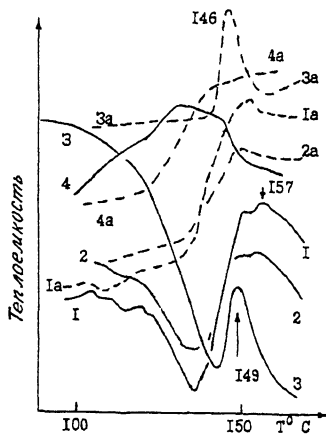
Рассматривая поглощение в $AgHal$ как суперпозицию пропорционального поглощения собственных и фотогенерированных центров можно допустить, что изменение интенсивности и наклона кривой будет отвечать изменению концентрации различных центров ($\sqrt{Ag^-}$, Ag^+ , Ag^{++} - 0.44-0.46, 0.31-0.32 и 0.9-1.2 мкм, соответственно и др.) и тогда также может рассматриваться как одно из подтверждений структурных изменений. Так термоиндуцированный ФП в МК AgI и Ag_2HgJ_4 спектрально проявляется как модификация характерного экситонного поглощения в экспоненту урбаховского типа [14], первоначально установленную для $AgBr$.

Оптимальными размерами МК $AgBr$, при которых уже можно пренебречь вкладом поверхностной энергии в энергетику ФП, но для которых еще относительно высока концентрация Ag , можно считать 0.1-0.15 мкм. Для калориметрического определения ФП (как не вносящего методологических искажений) более удобны обычные МК $AgBr$ со средним размером 0.25-0.3 мкм, которые, по технологическим параметрам, содержат относительно высокую концентрацию биографических и легирующих примесей.

Микрокалориметрические измерения проводили на стандартных образцах с относительным влагосодержанием 5-6% и 12% для сравнительного исключения зависимости результатов от указанного фактора. Область измерений 100-200 °C, где наиболее вероятно ожидать ФП.

На рисунке представлены кривые изменения теплоемкости для образцов с МК $AgBr$ (кривая 1 - влажность 12%, кривая 2 - 5-6%, кривые 1а и 2а - повторные записи для соответствующих образцов) и образца с МК $\beta - AgI$ со средним размером 0.07-0.08 мкм в аналогичной матрице (кривые 3 и 3а), а также образца без МК при относительной влажности около 5% (кривые 4 и 4а).

Для всех образцов с МК при первой записи спектра наблюдается экзотермический эффект в области 120-140 °C, отсутствующий при повторной записи. В образце без МК в той же области наблю-



дается эндотермическая полоса, отвечающая плавлению желатина, а при повторном нагревании – эндотермический эффект, отвечающий стеклованию [15]. В голографических образцах при 150 °С и 2–3 % влажности наблюдалось повышение адгезии желатинового слоя к стеклянной подложке [9], что также указывало на зависимость температуры плавления желатина от относительного влагосодержания, а также указывало на выделение энергии при взаимодействии термически активированного желатина с твердой поверхностью. МК *AgNaI* находятся в полостях желатиновой матрицы, где концентрация влаги может быть выше и тогда эндотермическая полоса плавления желатина соответствует этому процессу в объеме полос-тей, а экзотермический эффект соответствует плавлению желатина вокруг МК и взаимодействию с их поверхностью.

Относительно большая полуширина эндотермической полосы в области 150–160 °С для образцов с МК *AgBr* может указывать на различную степень дефектности МК и тогда смещение максимума полосы при повторном нагреве можно отнести за счет увеличения дефектности МК в приповерхностной области. Здесь затруднительно говорить об уменьшении полуширины полос (аналогично полосе для МК *AgI*), т.к. накладывается эндотермический эффект стеклования. В частности, из представленных кривых видно, что для МК *AgBr* меньшего или большего размеров будет происходить наложение различных калориметрических эффектов, т.е. выбранный размер оптимален. Использование ультрадисперсного порошка малопродуктивно из-за контактного взаимодействия частиц и размывания эндотермического эффекта.

Сумма представленных данных позволяет отнести *AgBr* к полиморфным соединениям и объясняет его фотографическую эффективность.

- [1] Д ж е й м с Т. Теория фотографического процесса. 1980. М.: Химия. 672 с.
- [2] Б а р м а с о в А.В. и др. // Деп. ВИНТИ № 7899-В88, 7898-В88. .26 с.
- [3] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 24. С. 14.
- [4] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ЖНиПФиК. 1990. Т. 36. № 1. С. 11.
- [5] К а в е ц к и й А.Г. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. В.12. С. 3698.
- [6] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2115.
- [7] К е х в а Т.Э. и др. Тез. докл. Всес. сов. по радиационным гетерогенным процессам, КемГУ, 1990. Т. 2. С. 47-61.
- [8] Р е з н и к о в В.А., С т р у ц А.В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. В. 1. С. 16.
- [9] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ЖНиПФиК. 1992. Т. 37. № 4. С. 331.
- [10] Р е з н и к о в В.А., С т р у ц А.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 6. С. 83.
- [11] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 2. С. 87.
- [12] А к о п я н И.Х. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 6. С. 354.
- [13] Б а р м а с о в А.В., Р е з н и к о в В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 1. С. 41.
- [14] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. В. 6. С. 1323.
- [15] Ц е р е т е л и Т.И., С м и р н о в а О.И. // Биофизика. 1990. Т. 35. В. 2. С. 217.

С.-Петербургский
государственный
университет

Поступило в Редакцию
11 апреля 1992 г.