

- [1] *Азманов С.А., Вислоух В.А., Чиркин А.С.* Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука, 1988. 321 с.
- [2] *Бондаренко А.Н.* Лазерные методы возбуждения и регистрации акустических сигналов. М.: Изд-во стандартов, 1989. 115 с.
- [3] *Боев С.Г.* и др. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 164–170.
- [4] *Сверхкороткие световые импульсы* / Под ред. Шапира. М.: Мир, 1981. 479 с.
- [5] *Анисимов С.И.* и др. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
- [6] *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 1985. 480 с.
- [7] *Бреговский Л.М.* Волны в слоистых средах. М.: Наука, 1973. 503 с.
- [8] *Сизов В.П.* // Изв. Вузов. Сер. Машиностроение. 1985. № 2. С. 22–25.

Поступило в Редакцию
30 июня 1993 г.

02;05;07
© 1994 г.

Журнал технической физики, т. 64, в. 4, 1994

ПРИРОДА И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ В СПЕКТРАХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Л.В.Колесников, И.А.Сергеева

Фотоэмульсия представляет собой гетерогенную систему, состоящую из проводящих микрокристаллов (ЭМК) AgHal (Br , Cl , I) в непроводящей среде (желатине). В переменном электрическом поле в ЭМК происходит смещение (ионная проводимость (ИП)) слабо связанных зарядов, имеющих несколько положений равновесия, в которых они находятся с некоторой вероятностью под действием флуктуаций теплового движения. Внешнее электрическое поле изменяет потенциальный барьер между двумя положениями равновесия и, как следствие, вероятность их заполнения подвижными зарядами. Поскольку заряды не могут выйти за границу раздела ЭМК AgHal –желатина, то при изменении частоты внешнего поля в системе наблюдается диэлектрическая дисперсия. В AgHal такими слабо связанными зарядами являются межузельные ионы серебра (Ag_i^+), играющие важную роль в формировании светочувствительности эмульсий. Для исследования ИП ЭМК AgHal используется метод диэлектрических потерь, разработанный Силларсом [1], ван Байзеном [2] на основе эффекта Максвелла–Вагнера для гетерогенных смесей. В рамках теории положение максимума диэлектрических потерь F_{max} сопоставляется со временем релаксации τ и с ИП σ по соотношению

$$2\pi F_{\text{max}} = 1/\tau = \sigma q (\epsilon_c - \epsilon_\alpha) / (\epsilon_c - \epsilon'_1)^2,$$

где ϵ_c , ϵ_α и ϵ'_1 — диэлектрические проницаемости: статическая, оптическая эмульсии и желатины соответственно; q — объемное содержание AgHal в желатине.

Рассмотрим модель пространственного заряда в галогенидах серебра, в основе которой лежит различие в энергиях образования дефектов Френкеля на поверхности G_F^S и в объеме G_F^V . Избыточная энергия поверхностных узлов, имеющих различную координацию, приводит к генерации дополнительного числа дефектов Френкеля на поверхности, которые затем перераспределяются вследствие диффузии более подвижных межузельных ионов серебра Ag_i^+ в приповерхностном слое. Поверхность при этом заряжается отрицательно в соответствии с зарядом малоподвижных катионных вакансий. Возникающее электрическое поле способствует дрейфу Ag_i^+ к поверхности и таким образом уравнивает диффузионный поток. Поверхностный потенциал φ_S в этой модели является мерой генерационной активности поверхности и компенсирует ее избыточную энергию относительно объема. Поэтому можно записать соотношение $G_F^S + |e\varphi_S| = G_F^V$, отражающее в соответствии с моделью факт дополнительной генерации поверхностью равного числа межузельных ионов и вакансий $n_V^S = n_i^S = N \exp(e\varphi_S/kT)$, которые пространственно разделены. Обогачение ЭМК межузельными ионами серебра означает, что в отличие от объема энергии образования дефектов Френкеля на поверхности можно разделить, т.е. $G_i^S + G_V^S = G_F^S$, тогда для проводимости и энергии активации можно записать $\sigma = en_i^S \mu_i = A \exp(-G_F^V/2kT) \exp(-U_m/kT) \exp(e\varphi_S/kT)$; $E_a = U_m + G_F^V/2 + be\varphi_S = U_m + G_i^V + be\varphi_S$ ($A = \text{const}$). Из приведенных соотношений следует, во-первых, что $G_i + be\varphi_S$ есть эффективная энергия образования межузельного иона на поверхности ЭМК и, во-вторых, что поверхностный потенциал влияет на ИП ЭМК в отличие от макрокристаллов. В рамках рассмотренной модели ИП ЭМК зависит от габитуса, pAg ($pAg = -\log[Ag^+]$) раствора, синтеза эмульсии и размеров, что позволяет исследовать и проанализировать природу релаксационных максимумов в частотной зависимости $\epsilon''(\omega)$. Методика измерений ϵ'' изложена в [2], а синтез ЭМК и приготовления образцов для измерений в [3]. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' записывается в виде

$$\epsilon'' = \epsilon_1' N \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin \pi\alpha/2}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \pi\alpha/2 + (\omega\tau)^{2\alpha}},$$

где $\epsilon_1' N$ определяет концентрацию релаксаторов, α — разброс по временам релаксации.

В случае одного времени релаксации $\alpha = 1$ полуширина релаксационного пика $\Delta_{1/2}\omega = 1.14$.

Для ЭМК $AgBr$ кубического габитуса (100) ИП зависит от размеров, в спектре всегда наблюдается один пик диэлектрических потерь, для которого $\Delta_{1/2}\omega > 1.14$, что свидетельствует о наличии пакета времени релаксации для Ag_i^+ . В смешанных эмульсиях с ЭМК $AgBr$ (100) с размерами $d = 0.1$ и 0.56 мкм, введенных в равных объемных соотношениях, также наблюдается один релаксационный максимум диэлектрических потерь с большей полушириной, хотя σ_1 превышает σ_2 на порядок величины. Таким образом, зависимость ИП от размеров не приводит к разделению релаксационных пиков диэлектрических потерь, несмотря на разницу в энергиях активации $\Delta E_a = 0.15$ эВ, и об-

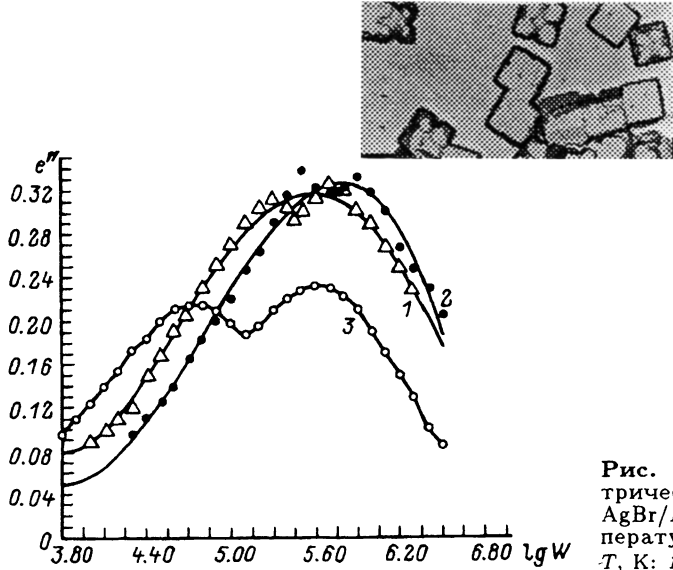


Рис. 1. Спектры диэлектрических потерь для ЭМК AgBr/AgCl при изменении температуры. T , К: 1 — 303, 2 — 308, 3 — 295.

щая проводимость смеси двух эмульсий имеет усредненное значение. Для установления природы разделения максимумов в $\epsilon''(\omega)$ была синтезирована эмульсия с ЭМК двойной структуры AgBr/AgCl (рис. 1). Как видно из рис. 1, в спектрах диэлектрических потерь наблюдается два релаксационных пика, соответствующие ИП в хлоридной и бромидной фазах. Для ЭМК AgCl обнаружена слабая зависимость ИП от размеров в отличие от ЭМК AgBr, что может объясняться большей, чем в бромиде, величиной $G_F = 1.47$ эВ. Неожиданно высокой оказалась энергия активации проводимости для хлоридной фазы (0.87 эВ). Из-за большой разницы энергий активации в фазах ($\Delta E_a = 0.4$ эВ) при повышении температуры пики сливаются (при $T = 313$ К) с увеличением ϵ''_{\max} . Последнее является признаком вклада в общую проводимость носителей заряда в хлоридной и бромидной фазах.

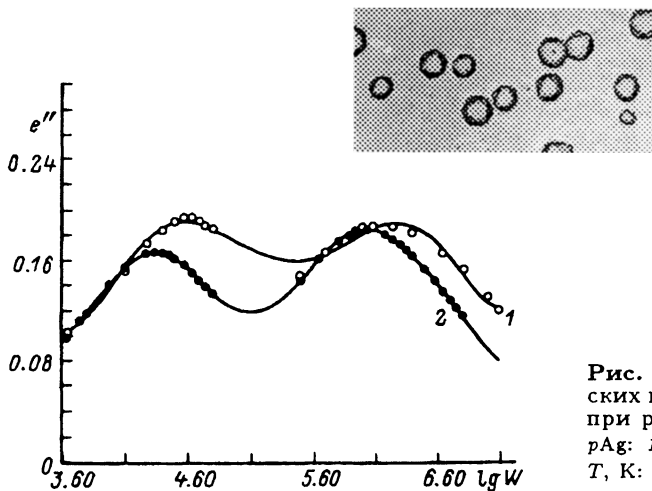


Рис. 2. Спектры диэлектрических потерь для ЭМК AgBr (111) при разном значении pAg . pAg : 1 — 8.6, 2 — 7.6; T , К: 1 — 220, 2 — 214.

Изложенный подход можно использовать для интерпретации двух пиков потерь, обнаруженных при исследовании октаэдрических ЭМК с размерами $d < 1$ мкм в зависимости от pAg раствора хранения в диапазоне $6 < pAg < 9$ (рис. 2). Максимум ИП в зависимости $\sigma = \sigma(pAg)$ наблюдается при $pAg = 8$. Одна из моделей, рассматривающих изменение ИП с pAg , предложена в [4]. По нашему мнению, при изменении pAg от 6 до 8 происходит формирование высокоэнергетической поверхности с максимальной генерационной активностью и поверхностным потенциалом. Это положение подтверждается и данными электронной микроскопии, согласно которым с повышением pAg ($pAg > 8$) происходит переогранка ЭМК от кубического в кубооктаэдрический габитус. В этих условиях приповерхностное поле в ЭМК (заряженных вакансий и слоя Ag_i^+) уравнивает диффузию Ag_i^+ от мест генерации на поверхности в объем. По мере увеличения заряда поверхности с адсорбцией Br^- при $8 \leq pAg$ приповерхностное поле вызывает отток Ag_i^+ из объема к поверхности с последующей их рекомбинацией с вакансиями. Вследствие этого ИП уменьшается как и в макрокристаллах. Таким образом, увеличение ИП в октаэдрических МК происходит как при уменьшении размеров ЭМК, так и с увеличением генерационной активности их поверхности и в результате превышает ИП в макрокристаллах более чем на два порядка. По нашему мнению, подобное пересыщение межузельными ионами серебра ЭМК (111) приводит к формированию твердого раствора новой фазы с четырехкратной координацией, характерной для AgI , в фазе $AgBr$. В итоге в ЭМК $AgBr$ (111) Ag_i^+ могут давать вклад в ИП в двух частотных областях с двумя наборами времен релаксации, характерными для фаз $AgBr$ и AgI в соответствующей области частот и с разными энергиями активации. При слиянии этих пиков с ростом температуры можно предсказать, что высота итогового ϵ''_{max} не изменится. Однако проверка этого вывода затруднена в связи с ограничениями условий эксперимента. Подтверждением изложенных фактов могут служить эксперименты по легированию ЭМК $AgBr$ иодидом. Таким образом, изменение размеров ЭМК не является достаточным условием формирования дополнительных каналов проводимости, что и наблюдается в $AgBr$ (100). Появление нескольких максимумов в спектрах $\epsilon''(\omega)$ должно быть связано как с изменением концентрации релаксаторов, так и их подвижности. Поэтому наиболее вероятной причиной появления двух пиков в октаэдрических ЭМК является структурная разупорядоченность в фазе $AgBr$.

Список литературы

- [1] Sillars R. W. // J. Inst. Electr. Eng. 1937. Vol. 80. P. 378.
- [2] Van Beizen J. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. N 5. P. 1910.
- [3] Бреслав Ю.А., Уксусова В.А. // ЖНиПФик. 1974. Т. 19. № 4.
- [4] Callens F., Moenhout von der Vorst // Phys. St. Sol. (a). 1982. Vol. 170. P. 189.

Кемеровский университет

Поступило в Редакцию
5 марта 1993 г.
В окончательной редакции
21 мая 1993 г.