

05.3; 07

© 1990

К МЕХАНИЗМУ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

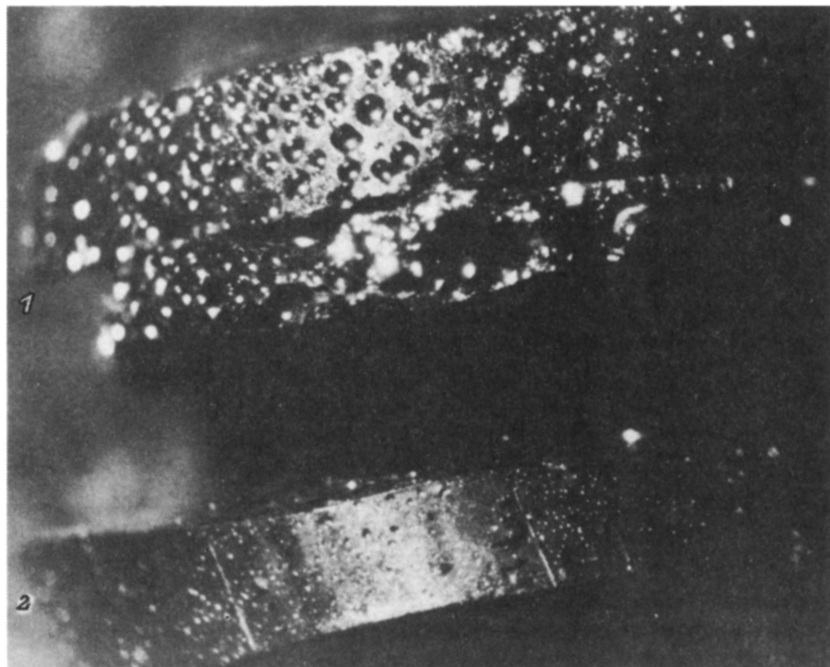
А.Л. Картужанский, Л.К. Кудряшова,
Е.А. Бычков, В.А. Резников

В [1] нами рассмотрена светоиндуцированная нитевидная кристаллизация в ряде соединений с высокой ионной подвижностью. Одна из отмеченных там особенностей – зависимость эффективности кристаллизации от ионной подвижности, разная в разных соединениях. Так, в AgI при повышении температуры образца (20–80 °С) и концентрации примесей или при одновременном электростимулировании, так или иначе ведущем к росту катионной подвижности, эффективность образования новой фазы возрастает, для Ag_4RbI_5 отмечено лишь равномерное потемнение образца, в $LiIO_3$ эффективность кристаллизации в образцах с более высокой ионной подвижностью меньше.

Сложность полученной картины, неоднозначная связь кристаллизации с ионной подвижностью потребовали такого подхода к ним, при котором бы все изложенное в [1] вытекало как частные случаи. Поэтому данные [1] были нами специально проанализированы в [2] с единых позиций образования твердого раствора фотолитического металла в отдельных участках кристалла (AgI , $LiIO_3$ до перехода в суперионное состояние) или во всем его объеме ($LiIO_3$ после перехода, Ag_4RbI_5) и последующего разупорядочения структуры решетки и перекристаллизации по известному механизму ПЖК. При этом получалось, что условия твердофазной кристаллизации при том или ином уровне ионной подвижности решающим образом определяются различными нарушениями трансляционной симметрии. Последнее требовало проверки и подтверждения, что и было осуществлено в описываемых ниже опытах на серии суперионных стекол состава $AgBr - Ag_2S - As_2S_3$, описанных ранее одним из авторов [3].

Теоретический интерес не был единственным в этих опытах: уже в первых опытах было сразу обнаружено фотоиндуцированное травление суперионных стекол, показавшее, что такие стекла могли бы служить средами оптической записи. Поэтому предстояло оценить их с этой точки зрения, выяснить их возможности и перспективы.

Облучение стекол проводили от лампы накаливания. Были взяты стекла, различавшиеся по ионной подвижности за счет варьирования доли $AgBr$ от 20 до 60 масс. %. Облучение стекол приводило к возникновению фигур травления в виде полусферических лунок (см. рисунок), причем преимущественно на поверхностях, по условиям синтеза контактировавших со стенками кварцевых ампул, где отклонения от равновесных условий особенно значительны. Число и сред-



Лунки травления на стеклах с содержанием $AgBr$: (1) 60 масс.%, (2) 40 масс. %

ний диаметр лунок были пропорциональны доле $AgBr$, а при содержании последнего ниже 40 масс. % лунки вообще отсутствовали. Строго говоря, 40 масс. % нельзя считать концентрационным порогом светового травления, поскольку образцами с содержанием промежуточным между 20 и 40 масс. % мы не располагали, а при 20 масс. % травление отсутствовало. В ходе освещения световое травление постепенно прекращалось, а размер лунок стабилизировался. Их появлению соответствовала некоторая пороговая экспозиция, зависевшая от содержания $AgBr$. Одновременно с образованием лунок возрастала отражательная способность образцов, что указывает на серебрение лунок фотолитическим металлом.

Перечисленные результаты позволяют предположить, что образование лунок и связанное с этим уменьшение массы стекла соответствуют уходу галогена в ходе фотолиза; одновременно с ним возникающий фотолитический металл растворяется в приповерхностной области стекла, где поглощена основная часть световой энергии. Такая модель вполне объясняет стабилизацию травления как результат экранирования дырок катионной жидкостью в приповерхностной области. Подтверждением могут служить последующие фазовое разделение и нитевидная кристаллизация, причем состав новой фазы и нитей соответствует, как было специально проверено, компонентному составу стекол; количественно среди них преобладают бесцвет-

ные нити $AgBr$. В отличие от кристаллов из работы [2], в стеклах нет выделенного направления нитевидной кристаллизации, что, наряду с формой фигур травления, указывает на отсутствие в системе дальнего порядка.

Области перекристаллизации по размеру значительно превосходят области микронеоднородности в структуре стекла, т. е. те, в которых должна происходить локализация энергии возбуждения и образования областей расплава [4, 5], а из этого вытекает модель смачивания жидкостью собственной твердой фазы, ранее рассмотренная нами в [2].

Как уже говорилось (и это подтверждается приложенными здесь снимками), светоиндуцированное травление суперионных стекол создает возможность получения рельефографической или псевдоточечной (луночной) записи. Такая среда, как показали наши опыты, является пороговой не только относительно содержания $AgBr$, но и относительно уровня облучения, а это означает, что уходу фотогалогена и растворению фотометалла должно предшествовать обобществление продуктов фотолиза в объеме, о чем мы уже имели случай говорить [6] в связи с особенностями образования скрытого изображения в суперионных фотоэмульсиях.

Разрешающая способность луночной записи на суперионных стеклах определяется размерами областей микронеоднородности среды, которые намного меньше областей перекристаллизации, а поэтому она вполне удовлетворительна для разных форм записи, включая голографическую и двоично-кодированную. При этом зависимость размера лунок от содержания $AgBr$ позволяет оптимизировать их по размерам и плотности записи применительно к конкретной задаче, а верхняя граница экспозиции задается условием полной дискретности лунок, т. е. отсутствия их взаимного перекрывания даже с учетом всех источников неравномерности.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бармасов А.В., Гайсин В.А., Картужанский А.Л. и др. В сб.: Тез. 10 Всес. сов. по кинетике и механизму хим. реакций в тв. теле, Черногоровка, июнь 1989 г., чт. 2, с. 167.
- [2] Бармасов А.В., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Картужанский А.Л. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15, № 16, С. 83.
- [3] Бычков Е.А., Голиков Д.В., Власов Ю.Г. // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 5. С. 684.
- [4] Жданов В.Г., Малиновский В.К. // Письма в ЖТФ. 1977. т. 3, № 4, с. 343.
- [5] Бреховский С.М., Тульнин В.А. Радиационные центры в неорганических стеклах, М.: Энергоатомиздат, 1988, с. 46-48.