

05.2; 05.3

© 1990

ДОМЕНЫ В ИОДИДЕ СЕРЕБРА

В.А. Резников, Т.Э. Кехва,
Б.Т. Плаченков

Расслоение кристаллов $\beta - AgI$ под воздействием света связывалось с формированием γ -модификации и поляризацией кристаллической решетки вдоль базисной плоскости [1]. Этот факт, а также фотоиндуцированный рост нитевидного AgI „плоской“ формы вдоль базисной плоскости, поперечный размер этих нитей, их электрическая активность, наблюдаемое в ряде случаев сплошное нитевидное структурирование объема кристалла позволили отнести фотоиндуцированную кристаллизацию нитей „плоской“ формы к перекристаллизации вещества в единичных доменах с разупорядоченной структурой.

В то же время, хотя и характерная доменная структура образуется при тех же условиях облучения и в легированных образцах $AgCl$ и $AgBr$ [2], расслаивания кристаллов не наблюдается.

Расслаивание кристаллов требует глубокой реорганизации кристаллической решетки по одной из плоскостей. При такой реорганизации должны ослабляться связи между кристаллическими плоскостями, что требует в случае индуцирования этого процесса светом концентрации на данной плоскости точечных дефектов. Учитывая тот факт, что в AgI равновесная концентрация катионных френкелевских дефектов достаточно высока, процесс расслаивания не может быть связан только с этими дефектами. Под действием света в образце кроме катионных френкелевских дефектов создается достаточно высокая концентрация точечных дефектов, содержащих атом серебра (Ag^0). Вполне возможно, что их наличие и является необходимым условием для процесса расслаивания кристаллов.

Уместно вспомнить, что в β -AgJ под действием света наблюдается рост отрицательных кристаллов [3], который обычно обусловлен агрегацией вакансий. Так как расслаивание кристаллов можно представить как рост плоского отрицательного кристалла, то логично этот процесс представить как процесс осаждения вакансий на плоскость, по которой происходит расслаивание с участием дефектов, содержащих Ag° . В этом случае область расслоения кристалла является идеальным местом для зарождения и роста фазы γ -AgJ. Для фазового перехода требуется реорганизация решетки, необходимая энергия для которой в области скопления вакансий понижается. Хорошо известно, что γ -AgJ образуется в условиях стехиометрического избытка серебра, который легко может быть обеспечен точечными дефектами, содержащими Ag° .

Следует отметить, что условием для образования отрицательных кристаллов является осаждение на его поверхность вакансий обоого знака. Если проблемы достаточной концентрации катионных вакансий (V_C^{-}) для таких процессов нет, то анионные вакансии (V_A^{+}) образуются только или при фотоионизации аниона и выхода атома галогена из анионного узла, или образованием атома галогена за счет его взаимодействия с дыркой (h^{+}). Как известно, в регулярных узлах кристаллической решетки $AgHal$ (в отличие от ШГК) захват h^{+} анионом не обнаружен. По-видимому, это связано с достаточно сильной ковалентной природой химической связи, которая обуславливает такое распределение электронной плотности в кристалле, которое делает этот процесс энергетически невыгодным. Совершенно другая ситуация возникает, если J^{-} находится на границе раздела фаз рядом с катионными вакансиями. В этом случае процесс рекомбинации электрона, принадлежащего J^{-} с дыркой, может оказаться весьма вероятным.

Что касается влияния простой фотоионизации J^{-} на поверхности отрицательного кристалла на рост последних, то, хотя наличие этого процесса несомненно, его эффективность не должна быть велика. Дополнительные сведения по механизму процесса расслаивания были получены в экспериментах на β -AgJ, которые облучались в полосе поглощения адсорбированного красителя ($\lambda = 0.63$ нм) непрерывным светом мощностью 0.1 Вт/см² при одновременной подсветке в области собственного поглощения малоинтенсивным световым потоком (10^{14} - 10^{16} кВ/с), который сам по себе не вызывает эффекта расслаивания. Однако при совместном облучении этот эффект проявляется, но не сопровождается окрашиванием кристаллов. Последнее, очевидно, связано с рекомбинацией электронов, генерируемых при возбуждении красителя, с дырочными центрами $V_C^{-} \cdot h^{+}$, которые обуславливают поглощение в этой спектральной области [4]. В связи с тем что фотовозбуждение красителя дает единственный эффект - фотоэлектроны, то наблюдаемый эффект расслаивания может быть связан или с понижением концентрации дырочных центров, или с образованием центров, содержащих Ag° . С точки зрения наших представлений оба этих момента должны увеличивать скорость расслаивания. В частности, рекомбинация электронов на

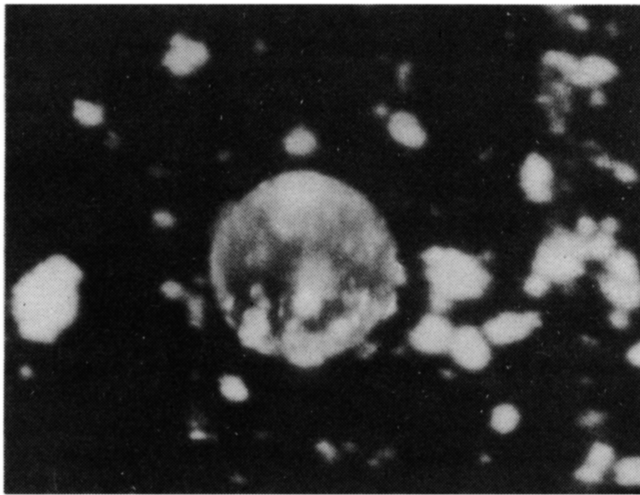


Рис. 1. Частица AgI размером 70 мкм после облучения УФ-светом.

центрах $V_c^- \cdot h^+$ приводит к увеличению концентрации более подвижных, чем эти центры, V_c^- , повышая скорость перемещения их в область расслаивания кристалла.

При фотолизе кристаллов $\beta - AgI$, возбуждаемых в области собственного поглощения, было обнаружено образование частиц сферической формы (рис. 1) или нитевидных кристаллов AgI цилиндрической формы. Последующее облучение таких частиц или нитей видимым светом приводит к нитевидной кристаллизации либо наведению серой окраски в зависимости от интенсивности облучения. Частицы или нити с серой окраской в дальнейшем преобразуются в гранулы или серебряную нить соответственно. Объем серебряной гранулы в 30–35 раз меньше исходного размера сферической частицы AgI .

Если рассматривать сферическую частицу AgI как разупорядоченную γ -модификацию, то в пересчете на постоянные решетки серебра и $\gamma - AgI$ [5] уменьшение плотности по отношению к $\gamma - AgI$ находится в пределах 25–30 %, что даже меньше (с обратным знаком) относительного изменения плотности в α -модификации [5] при фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$.

В отдельных сферических частицах при том же уровне облучения в течение 100–200 ч наблюдается образование сетки серебра в виде правильных или частично искаженных пятиугольников (рис. 2). В этом случае исходный диаметр частиц не меняется, но она становится полой с толщиной стенки 1–3 мкм. Количественная оценка массы сетки серебра с точностью до 10–12 % соответствует массе серебряной гранулы. Большая погрешность здесь может быть отнесена за счет серебра в пленке AgI , составляющей сферу. Заполнение

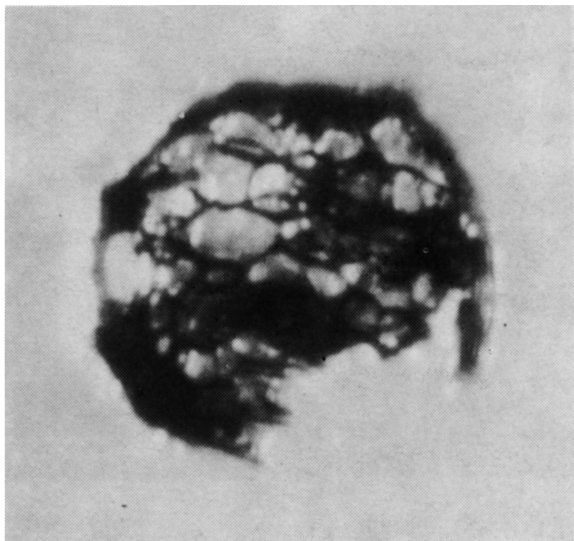


Рис. 2. Тонкопленочная сфера Ag_2S , размером 70 мкм, декорированная фотолитическим серебром в виде сетки пятиугольников. (скол показывает полую структуру сферы).

сферы пятиугольниками является естественной плотной упаковкой при коллективном характере структурной перестройки и тогда отложение серебра на границе пятиугольников аналогично декорированию доменов в $AgCl$ и $AgBr$. В рассматриваемой модели формирование внутренней сферической полости следует отнести за счет кристаллизации как анионных, так и катионных вакансий в частице с кубической (а в нашем случае со сферической) симметрией.

Сходного типа картина в виде заполнения плоскости сеткой с искаженной квадратной ячейкой наблюдается в отдельных цилиндрических нитях. В отличие от сферической частицы, объем нити представляет собой пористую структуру, т.е. сетка объемна. На наш взгляд, условием образования доменной структуры в $AgNaI$ следует считать равномерную концентрацию в объеме дипольных серебросодержащих комплексов, включающих V_C^- .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бармасов А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 16. С. 83.
- [2] Картужанский А.Л. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 7. С. 2115.

- [3] Бармасов А.В., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 1. С. 41.
- [4] Недзвецкая И.В. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1974.
- [5] Физика суперионных проводников /Под ред. М.В. Саламона, Рига: Зинатне, 1982. С. 75-80.

Ленинградский
механический
институт

Поступило в Редакцию
26 июня 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 22

26 ноября 1990 г.

07; 12

© 1990

СХЕМЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ТРАНСПАРАНТОВ
НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТИРОС
А.С. Олейник, И.А. Хахаев

Широкое внедрение оптических запоминающих устройств сдерживается несовершенством реверсивных регистрирующих сред. В настоящее время появились новые технологические возможности по изготовлению окисных пленок ванадия на алюминиевом подслое (ФТИРОС) [1], которые являются перспективным материалом для записи и хранения оптической информации в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Данный материал обеспечивает длительное хранение информации, а также возможность многократной перезаписи без ухудшения параметров записанного изображения, что является преимуществом по сравнению с другими фотохромными, термопластическими, магнитооптическими и сегнетокерамическими материалами [2].

Оптическое излучение индуцирует в пленках ФТИРОС фазовый переход полупроводник-металл, сопровождающийся температурным гистерезисом отражения, что позволяет записывать и хранить оптическую информацию.

Особый интерес для практического использования представляют пленочные структуры $Al-VO_2$ с высокой дифракционной эффективностью в ближней ИК-области спектра. Применяемый в настоящее время способ изготовления таких структур [3] обеспечивает эффективность в ближней ИК-области спектра не более 0,5-0,6%. Целью данной работы являлось исследование путей улучшения оптических параметров структуры $Al-VO_2$ и методов их измерения.

Способ изготовления пленок ФТИРОС является двухстадийным. На первой стадии осуществляется термовакuumное напыление (при давлении (2,6-3,9) 10^{-3} Па) алюминия и ванадия на диэлектриче-