

05;06.1;11

## Формирование проявляемых центров в композиционных системах на основе бромида серебра после воздействия электрического поля и температуры

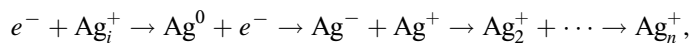
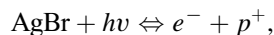
© Л.В. Колесников, Ю.С. Попов, А.И. Плотников,  
И.Л. Колесникова, С.А. Созинов, Л.А. Козьяк

Кемеровский государственный университет  
E-mail: lvk@phys.kemsu.ru

Поступило в Редакцию 10 декабря 2001 г.

Представлены результаты исследования формирования проявляемых центров серебра в композиционных системах „бромид серебра–пирозлектрик“ после воздействия электрического поля и температуры. Показана принципиальная возможность передачи возбуждения (носителей зарядов или квантов света) в бромид серебра от ряда пирозлектрических материалов при термическом возбуждении. Формирование проявляемых центров в композиционных системах под действием электрического поля, вероятнее всего, связано с перестройкой поверхности под действием поляризующего поля.

Образование проявляемых центров (кластеров серебра) на поверхности микрокристаллов бромида серебра (МК AgBr) может быть инициировано не только прямым поглощением кванта света с последующим образованием электронно-дырочной пары ( $e^-$ ,  $p^+$ ) и скрытого изображения ( $Ag_n$ ) по схеме:



где  $Ag_i^+$  — межузельный ион серебра,  $hv$  — квант света,  $e^-$ ,  $p^+$  — электрон и дырка в МК AgBr, но и посредством передачи кванта света, электрона или дырки через контакт из другого материала при его возбуждении в электрическом поле или при изменении температуры. С целью экспериментальной проверки этого положения в работе были

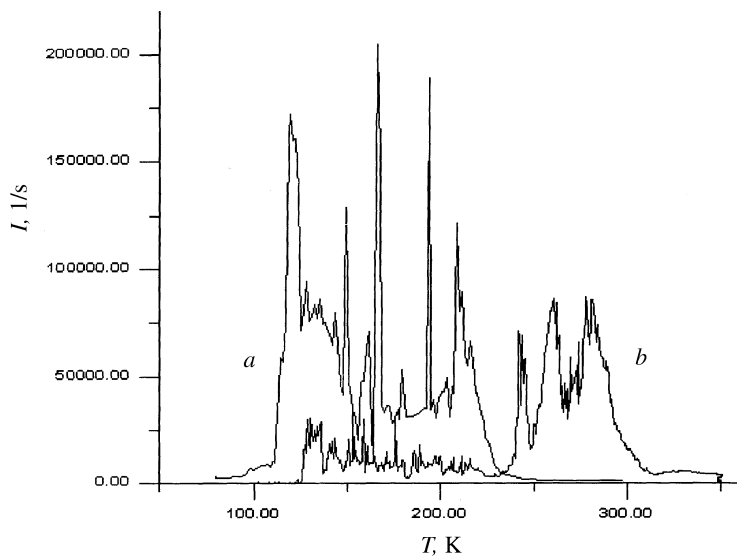
исследованы диспергированные в желатине смесевые системы „AgBr–пирозлектрик“.

В качестве компонентов для композиционных систем использовались однородные МК AgBr октаэдрического габитуса (111) размером  $d \sim 1 \mu\text{m}$ , полученные методом двухструйной кристаллизации [1] в желатиновой матрице. После синтеза в реактор вводили микрокристаллы пирозлектриков в виде порошков микронных размеров или в виде растворов определенной концентрации (в случае их достаточной растворимости). Полученные эмульсии наносились на подложку и высушивались.

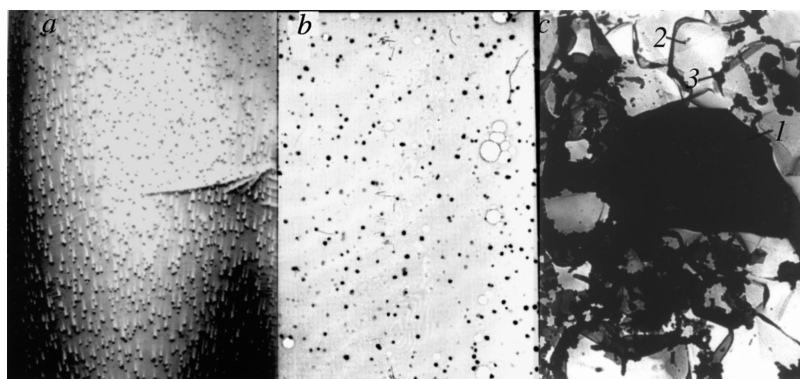
Микрокристаллические пирозлектрические материалы были выбраны вследствие известной зависимости величины спонтанной поляризации в них от температуры и внешних полей. Для пирозлектриков (равно как и для сегнетоэлектриков) характерно явление спонтанной эмиссионной активности при изменении температуры, что связано с изменением зарядового состояния поверхности в условиях развития пирозэффекта. Условия проявления и закономерности эффекта спонтанной эмиссионной активности пирозлектриков интенсивно изучались в последние два десятилетия, наиболее полный обзор представлен в [2].

Для получения информации о закономерностях эмиссионной активности выбранных пирозлектриков были измерены термоэмиссионные спектры в режиме регистрации квантов света и электронов. На рис. 1 представлены соответствующие результаты для монокристаллического  $\text{LiV}_4\text{O}_7$ . Поликристаллические образцы пирозлектриков (средний размер зерна  $1 \mu\text{m}$ ) сохраняют эмиссионную активность, однако интенсивность процесса несколько ниже.

Перераспределение носителей заряда в смесевых системах исследованного типа может происходить вследствие различия в энергиях Ферми контактирующих материалов и их разной температурной зависимости. Для получения информации о соотношении энергий Ферми в ряде микрокристаллов пирозлектриков и МК AgBr использовался метод Кельвина. Применение этого метода в данном случае имеет ряд особенностей, связанных с высокой концентрацией дефектов по Френкелю в галогенидах серебра и поляризуемостью пирозлектриков. Образцы поляризовались при подаче на вибронд напряжения, отличающегося от уравнивающего, что учитывалось при регистрации контактной разности потенциалов (КРП). Потенциал на контакте образец–подложка находился из решения системы уравнений термодинамического равновесия для частиц, способных пересекать межфазную



**Рис. 1.** Термоэмиссионные спектры в режиме регистрации: *a* — квантов света, *b* — электронов.



**Рис. 2.** Влияние электрического поля (*a*) и температуры (*b*) на формирование проявляемых центров в системе AgBr-пирозэлектрик; *c* — микрофотография смешанного образца AgBr-пирозэлектрик: 1 — микрокристаллы пирозэлектрика, 2 — микрокристаллы AgBr(111), 3 — серебряные центры.

Результаты измерения КПП (mV) для образцов пироэлектриков и AgBr(111) сразу после нанесения, после дегидратации (десорбции паров воды с поверхности прогревом при 370 К) и после хранения в течение 3 суток

	КПП, mV						
	Сход. образцы	После дегидратации			Через трое суток		
Образец/ <i>T</i> , К	300	300	370	300	300	360	300
<i>L</i> -аргинин	61	60	55	51	55	58	60
LiIO <sub>3</sub>	75	51	43	46	48	59	69
KN <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	24	38	48	45	49	55	66
LiB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	106	93	98	111	97	106	104
AgBr(111)	58	53	49	51	51	61	65

границу, и уравнения электронейтральности в объеме образца. С учетом изложенного получены уравнения, связывающие КПП с энергией Ферми и термодинамическими характеристиками образцов. КПП для образцов (см. таблицу) *L*-аргинин, LiIO<sub>3</sub>, KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> близки к соответствующим значениям для AgBr (111), поэтому в контактных системах на их основе темновая трансляция носителей заряда через контакт в AgBr будет отсутствовать. В случае образца LiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> можно ожидать темновой перенос электронов через контакт в AgBr с образованием скрытого изображения.

На рис. 2, *a*, *b* представлены фотографии проявленных эмульсионных слоев на основе композиционных систем AgBr–пироэлектрик, свидетельствующие о формировании проявляемых центров в МК AgBr как после выдержки эмульсионных слоев в электрическом поле, так и при охлаждении до температуры жидкого азота. Для сравнения представлены соответствующие результаты „для чистых“ AgBr-эмульсий.

Все приготовленные образцы исследовались методом электронной микроскопии для определения размеров микрокристаллов, гранулометрического состава, изучения особенностей выделения частиц серебра на поверхности микрокристаллов AgBr в присутствии микрокристаллов пироэлектрика. Для этого освобожденные от желатины микрокристаллы AgBr смешивали с порошком пироэлектрика и подвергали термоциклированию. После термоциклирования образец проявляли 2%-ным раствором стандартного проявителя.

Для выделения образовавшихся частиц серебра полученные данные сравнивались с контрольным образцом, который проявляли, не подвергая термоциклированию. На рис. 2, с представлена микрофотография кристаллов AgBr (111) с частицами пироэлектрика. На всех образцах после проявления на поверхности МК AgBr наблюдали серебряные частицы, образование которых можно объяснить перераспределением носителей (электронов, дырок) в контактной системе и условиями препарирования. При наблюдении особенностей выделения серебра на поверхности микрокристаллов AgBr, находящихся в непосредственном контакте с пироэлектриком, использовался метод электронографического анализа.

Таким образом, впервые получены данные, свидетельствующие о возможности записи информации в композиционных системах без освещения вследствие пироэлектрической активности в смесевых системах AgBr–пироэлектрик. Образование проявляемых кластеров в системах AgBr–пироэлектрик в электрическом поле является также новым эффектом, который не может быть следствием эмиссии квантов света или электронов из микрокристаллов пироэлектриков. Возможной причиной формирования кластеров в МК AgBr при этом может явиться модификация поверхности МК AgBr при изменении ионного равновесия в приконтактной области, вследствие поляризации пироэлектрика. Подобный эффект наблюдался в МК AgBr (111) при изменении ионного равновесия в системе МК AgBr (111)–желатина [1], что приводило к формированию чувствительности, сравнимой с влиянием серосодержащих добавок.

Авторы признательны профессору Л.И. Исаенко за предоставление образцов пироэлектриков.

Работа поддержана грантами РФФИ № 00–03–32538, 01–03–06077, 01–03–06078.

## Список литературы

- [1] Колесникова И.Л., Созинов С.А., Шапошникова Е.В., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. // ЖниПФ. 2000. Т. 45. № 3. С. 17–22.
- [2] Rosenmann G., Shur D. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 11. P. 6109–6161.