

- [1] Konishi S. // IEEE Trans. Magn. 1983. Vol. 19. N 5. P. 1838–1847.
 [2] Pougnet P., Arnaud L., Poirier M. et al. // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27. N 6. P. 5492–5497.
 [3] Naizma J., Van Mierloo K.L.L., Druyvesteyn W.F., Enz U. // Appl. Phys. Lett. 1975. Vol. 27. M 8. P. 459–462.
 [4] Барьяхтар Ф.Г., Линник А.И., Прудников А.М., Ходосов Е.Ф. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 8. С. 2503–2504.
 [5] Малоземов А., Слоузуски Дж. Доменные стенки в материалах с ЦМД. М.: Мир, 1982. 382 с.

05:07:12

Журнал технической физики, т. 64, в. 12, 1994

© 1994 г.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФОТОЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В AgJ

В.А.Волл

Санкт-Петербургский государственный университет,
198904, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 23 февраля 1993 г.)

Настоящая работа посвящена сравнительной оценке расчетных значений энергий электронных состояний для наиболее вероятных моделей фотолитических центров (ФЦ) в AgJ применительно к энергетическим положениям максимумов наведенных полос в оптических спектрах этого вещества.

Модели фотолитических Ag центров в AgJ, привязываемые к известным спектральным данным, рассматривались в [1]. Предпосылками построения моделей были высокая концентрация подвижного Ag^+ и его участие в образовании ФЦ, что считается общепризнанным [2], а также локальная модификация структуры решетки до ОЦК или частично разупорядоченной ГПК, что показано прямыми экспериментами на макрокристаллах [3–5] и по модификации экситонных спектров микрокристаллов AgJ [6,7]. Характерные для AgJ наведенные полосы с максимумами 2.75–2.81, 2.43 и 2.27–2.31 эВ связывались соответственно с $V_k^-h^+$, Ag_2^+ и Ag_3^+ , ассоциированными с $V_k^-h^+$ -центрами [1]. Наведенная полоса с максимумом 3.435 эВ в [8,9] была приписана центрам Ag_6^{++} как элементарным ФЦ с n -типом электропроводности. В частности, сравнение энергии связи E_t молекул Ag_2 и Ag_3 [10] с энергетическим положением максимумов наведенных полос, приписываемых ФЦ с соответствующим числом атомов Ag, показало хорошее совпадение для ФЦ, включающего Ag_3^+ (2.28 и 2.29 эВ соответственно), при условии расположения атомов Ag в вершинах равнобедренного треугольника и 1.5^{\times} разницу в бинарном варианте центра, которая близка к 1.4^{\times} росту E_t в Ag_2^+ по отношению в Ag_3 [10]. По предполагаемой модели ФЦ разница в 0.16 эВ между энергетическим положением максимума спектральной

полосы и расчетной величиной E_i для Ag_2^+ равномерно приписать энергии $p-s$ -гибридизации E_i . В этом контексте совпадение расчетного и экспериментального значений для ФЦ с тремя атомами Ag предполагает его электронейтральность и удовлетворяет модели $Ag_3^+J_2^-$ [1,9]. Независимо модели бинарного и тройного ФЦ подтверждаются структурой цилиндрических и ленточных нитевидных кристаллов состава AgJ, рост которых из матрицы β -AgJ описывается в рамках агрегации соответствующих фотовозбужденных ФЦ [11].

Допуская в решетке β -AgJ кулоновскую ионизацию J^- первичным ФЦ Ag^{++} [1,5,7,8] в поле биографического межузельного Ag^+ энергетический уровень фотоэлектрона ϵ_p , захваченного центром $2Ag^+ - J^0$ можно рассматривать как промежуточный между энергией сродства $E_c(J^0)$ и $E_i(Ag_2^+)$, что составляет 2.634 эВ и совпадает с энергетическим положением максимума короткоживущей полосы в спектрах послесвечения β -AgJ, приписываемой ФЦ $2Ag^+$ [1,9]. Этот результат позволяет оценивать энергетическое положение $V_k^-h^+$ -центра как $E_c(J^0) - E_k$, где E_k — энергия кулоновского взаимодействия J^0 с координационным числом Ag^+ , причем на момент генерации центра асимметрия кулоновских сил предполагает смещение J^0 из узла решетки. В пересчете на координационное число близлежащих Ag^+ величина E_k для одного Ag^+ оценивается в пределах 0.06–0.07 эВ. Размер ФЦ $2Ag^+ - J^0$ заведомо больше 3.0 Å (размера Ag_2 [10]), что предполагает размещение двух межузельных Ag^+ в соседних кристаллографических ячейках, тогда E_i этого ФЦ можно оценивать по аналогии с E_i для $V_k^-h^+$ с той разницей, что E_i уменьшается вследствие расхода энергии на локальное колебание решетки и роста E_k . Расстояние между J^0 и межузельным Ag^+ соизмеримо с длиной связи $J^- - Ag^+$ вдоль базисной плоскости β -AgJ, и тогда рост E_k не превышает 0.06 эВ. Разница между установленным значением E_i для ФЦ $2Ag^+ - J^0$ и получаемой величиной составляет 0.1–0.12 эВ, что совпадает с энергией оптического фонона [2,12].

Величины E_i для Ag_2^+ и $Ag_2^+J^0$ отличаются лишь на 0.123 эВ, что указывает на смещение электронной плотности (ЭП) к Ag_2^+ . Полученная ранее величина E_i для $Ag_2^+J^0$ составляет 6.6% от величины E_i для этого ФЦ, и так как орбитальный радиус $Ag^{+0.5}$ совпадает с атомарным радиусом J^0 (1.28 Å), то 6.6% можно рассматривать как долю ленточных размеров пересечения внешних электронных оболочек иода и серебра, что соответствует $d-p-s$ -гибридизации и позволяет говорить о $d-s$ -уровне в Ag_2^+ . В термодинамически устойчивом состоянии $E_i(Ag_2^+J^0) = E_c(Ag_2^+) + E'_c(J^0) + E_i$, где E'_c — энергия сродства J^0 в пересчете на одно $d-s$ -гибридизированное состояние, ее величина находится в пределах 0.32–0.33 эВ, что позволяет оценить $E_c = (Ag_2^+)$ в пределах 1.94–1.95 эВ, тогда $E_c(Ag_2^+) = 1.5E_c(Ag^0)$, т. е. ЭП равномерно распределена по $d-s$ -состояниям.

Центр $Ag_2^+J^0$ является акцептором и возможно существование ФЦ Ag_2J , для которого E_i может быть оценена как $E_c(Ag^0) + E'_c(J^0) + E'_i$ или как $E_i(Ag_2) + E'_i$, причем E_k в предварительной оценке может не

учитываться вследствие относительной высокой ЭП. Без учета E'_i обе оценки дают величину 1.62–1.65 эВ, где последнее значение совпадает с энергетическим положением максимума известной полосы люминесценции [2].

По модели ленточного нитевидного кристалла J_2^- расположен в центре изогнутого иона Ag_3^+ . Из симметрии ФЦ в ГПК или ОПК решетке следует и равномерное распределение $s-p$ -ЭП; кроме того, энергетически оправдана взаимоортогональная ориентация Ag_3^+ и J_2^- , тогда длина связи Ag^0-J^- 2.1–2.2 Å, а величина E_t этого ФЦ может быть оценена как $0.33E_c(J^0) + E_c(Ag^0) + E'_i$, где E'_i можно не учитывать вследствие большого расстояния между атомами, что дает уже известное значение 2.30 эВ. Напротив, при расчете E_t для ФЦ Ag_3J^0 , где J^0 расположен между тремя Ag должна учитываться величина E_i , тогда E_t лежит в пределах 2.33–2.36 эВ. Подобный ФЦ возможен в β -AgJ в результате кулоновской ионизации центром Ag^{++} уже существующего ФЦ Ag_2J с последующим захватом e_p , что подтверждается существованием симметричной полосы люминесценции с максимумом 2.353 эВ [2,13]. В том случае, если генерирование Ag^{++} происходит в поле ФЦ $Ag_2^+J^0$ и по ренее рассмотренному варианту формируется промежуточный центр Ag^+J^0 , объединение этих ФЦ даст $Ag-J-Ag_2^+-J^0$. В этом ФЦ имеются два значения E_t : первое может быть оценено как $0.5(E_c(Ag^0) + E_c(J^0))$, где к величине $\Delta E = E_i - E_k$ может быть применен принцип самокомпенсации, а второе — $E_t(Ag_2^+J^0) - 0.5E_i$, где последний член отражает неравномерности распределения ЭП.

Значения получаемых величин соответственно 2.05 и 2.35 эВ и коррелируют с наблюдаемыми в спектрах люминесценции β -AgJ двумя взаимосвязанными полосами, энергетические положения максимумов которых 2.03 и 2.36 эВ [2,13], где асимметрия полос — следствие неравномерного распределения $d-p-s$ -ЭП. В этом контексте первое значение E_t может быть представлено как $0.33E_c(J^0) + 0.66E_c(Ag^0) + E_i$. Подобное неравномерное распределение ЭП также соответствует ФЦ $J^0-Ag_3^+-J-J-Ag_3^+-J^0$, представляющего собой симметричный центр из пары $Ag_3^+-J^0$ с центральным J_2^- и являющийся структурной единицей ленточного нитевидного кристалла [11]. Этот ФЦ представим как суперпозиция парных центров $-J^0-Ag_2-J^0-$ и $-Ag^0-Ag^+-Ag^0-$, где величина E_t первого оценивается как $E_c(Ag^0) - 2E_k$, а E_t второго — как $1.5E_t(Ag_3)$, что составляет соответственно 1.16–1.18 и 3.42 эВ. Энергия 3.42 эВ совпадает с положением максимума полосы, приписываемой Ag_6^{++} [8,9], а кванты с энергией 1.17 эВ вызывают эффективную кристаллизацию красных кристаллов состава $Ag_{1+x}J$ [1]. Очевидно, что внешнее воздействие может привести к перераспределению ЭП в этом ФЦ с образованием промежуточного уровня 2.34 эВ.

Таким образом, совокупность известных наведенных полос в оптических спектрах AgJ хорошо коррелирует с рассмотренными модельными ФЦ при условии, что отток энергии на локальное колебание, генерирование межузельного Ag^+ и образование $V_k^-h^+$ -центра в составе ФЦ — единый процесс, что в свою очередь соответствует локализации фотовозбуждения решетки в поле точечного структурного

дефекта, вызывающего искажение однородности внутрикристаллического потенциала. Действительно, локальность рекристаллизационных процессов в кристаллах β -AgJ наряду с отсутствием видимых изменений структуры в остальной части кристалла допускает генерирование ФЦ непосредственно в области кристаллизации. В этой связи целесообразно рассмотреть рост Ag нитей при пороговых значениях мощности нс-импульсов N_2 лазера, когда длительность всего процесса менее 60 с, что позволяет пренебречь диффузией Ag^+ из объема к области роста [1].

Рост Ag нитей из объема кристалла, как и иные типы рекристаллизации, можно рассматривать в рамках парожидкостного механизма [1]. Поперечные размеры Ag нитей (30–35 мкм) коррелируют с линейными размерами области фокусирования фоновых колебаний в анизотропной матрице объемом 0.5–1.0 см³ [14]. Допуская, что часть подводимой энергии теряется на отражение и люминесценцию, число фотоактивных квантов за один импульс с точностью до порядка величины совпадает с числом атомов Ag в области фокусирования фоновых колебаний. Энергия образования дефектов Френкеля в AgJ 0.96 эВ, а для модификации структуры достаточно смещения 10% атомов в междоузлия [15]. Тем самым подводимой энергии достаточно для локального изменения структуры решетки [7]. Фазовый переход в условиях роста дефектов Френкеля соответствует образованию α -AgJ или расплава. Объем элементарной ячейки α -AgJ в 1.09 раз меньше объема элементарной ячейки β -AgJ [15], чем создаются условия для прохождения градиентно-зонной рекристаллизации [16], движущей силой которой может быть естественная или наведенная анизотропия поля кристаллического потенциала. Тем самым рост Ag нитей в объеме β -AgJ также начинается с формирования структурного макродефекта и последующего формирования в нем тех или иных ФЦ.

Эффективная кристаллизация $Ag_{1+x}J$ при пороговых значениях мощности световых импульсов (скважность 0.5 мс) с энергией квантов 1.17 эВ означает, что для диссоциации ФЦ требуется не менее двух квантов. Симметрия ФЦ $2J^0 - Ag_6^{++} - J_2^-$ допускает кратное увеличение частоты или амплитуды колебаний электронной подсистемы ФЦ, находящегося в возбужденном состоянии. Допуская единый механизм фотолитических процессов, эту ситуацию можно рассматривать как модельную для возбуждения регулярных электронных состояний в поле точечного структурного дефекта, когда энергия квантов меньше энергии $d-s$ -перехода в регулярных Ag^+ (4.3 эВ), например для квантов с энергией 3.0–4.0 эВ, поглощение которых вызывает генерацию неосновных носителей и ФЦ [2,13].

Моделирование локализации возбуждения при непрерывном облучении осуществлялось следующим образом. На поверхность [1011] призматических кристаллов β -AgJ наносился полупрозрачный слой Ag, после чего кристаллы последовательно облучались в течение нескольких минут отфильтрованным ближним УФ светом Hg лампы при мощности потока < 0.2 мВт/см² и далее селективным светом Ag лазера ($\lambda = 514$ нм), резонансным поглощению ФЦ, при мощности в пучке < 50 мВт. За 2–3 с лазерного облучения из центра напыленного Ag

пятна вырастает пучок Ag нитей, окисленных с поверхности. Процесс происходит за доли секунд и прекращается после образования Ag нитей. Вокруг нитей наблюдается аморфизация кристалла и образование лунки глубиной до 3 мкм. Прекращение роста Ag нитей наиболее вероятно связано с регалогенированием под пятном в условиях избытка J^0 , чем нарушается контакт между затравочными центрами кристаллизации и подвижным Ag^+ . Этот результат по существу можно рассматривать как световое проявление, отличающееся от обычного только способом поставки электронов к месту проявления. Средняя скорость химического проявления (10–100 с) для микрокристаллов со средним размером 0.5 мкм совпадает со скоростью градиентно-зонной кристаллизации [16]. Тем самым проявление фотографических кристаллов описывается как электрохимическая кристаллизация на затравочном центре $Ag_6^{++}J_2^-$, а нитевидная кристаллизация в AgJ моделирует все стадии фотопроцесса, причем высокий квантовый выход продуктов фотолиза [2] объясняется локализацией электронных возбуждений в области центров чувствительности.

Список литературы

- [1] Резников В.А. и др. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 6. С. 1485, 1552.
- [2] Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 399 с.
- [3] Бармасов А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 16. С. 83.
- [4] Бармасов А.В., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 1. С. 41.
- [5] Картужанский А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 24. С. 14.
- [6] Картужанский А.Л. и др. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. Вып. 2. С. 332.
- [7] Бармасов А.В. и др. // Хим. высоких энергий. 1994. Т. 28. № 2. С. 38.
- [8] Картужанский А.Л. и др. // ЖНиПФиК. 1992. Т. 37. № 4. С. 263.
- [9] Резников В.А., Струц А.В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. Вып. 2. С. 355.
- [10] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. С. 367.
- [11] Резников В.А., Струц А.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 6. С. 43.
- [12] Машлятина Т.М. и др. // Опт. и спектр. 1979. Т. 46. Вып. 3. С. 614.
- [13] Пешкин А.Ф. и др. // ЖНиПФиК. 1987. Т. 32. № 1. С. 17.
- [14] Wolfe J. // Phys. Today. 1980. N 9. P. 44.
- [15] Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [16] Евсеев В.С. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1543.