

ФОТОИНИЦИИРОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И НИТЕВИДНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА

*А. Л. Картужанский, Т. Э. Кехва, Л. К. Кудряшова,
В. А. Резников, Ю. А. Степанов*

По данным для полиморфных галогенидов серебра (Ag_4RbI_5 , AgI) нитевидная кристаллизация металла или собственной фазы завершает собой последовательность фотоиницированных стадий, начинающихся доменообразованием и фазовым расслоением. В неполиморфных галогенидах серебра (AgBr , AgCl) расслоение невозможно, но остальные стадии, включая доменообразование и рост нитей, нами наблюдаются. Показано, что требуемая последовательность реализуется в этом случае только на кристаллах с катионным или анионным легированием, причем именно легирующие добавки делают возможным возникновение и стабилизацию доменов, а затем и все другие стадии.

В [1, 2] нами показано, что фотоиницированная кристаллизация в твердой фазе некоторых ионных неорганических солей, будь то рост нитей собственной примеси (фотолитического металла) или нитей основного вещества, связана с реализацией механизма, известного под аббревиатурой ПЖК (пар—жидкость—кристалл) [3]. Конкретно в рассматриваемой ситуации происходит разупорядочение решетки до ионно-жидкого состояния, своего рода расплава, а роль пара играют продукты фотолитиза. Если предполагать, что следствиями внешнего воздействия, в частности светового, являются свободная, направленная диффузия в решетке и изменение самой решетки, то удастся объяснить [1] не только сам факт фотоиницированной кристаллизации и нитевидность образующихся кристаллов, но и их морфологическое разнообразие. Так, цилиндрические нити должны возникать выстреливанием, по Гегузину [4], из подповерхностного расплава, игольчатые нити будут расти из поверхностного расплава, а плоские нити должны быть связаны с разупорядоченными доменами (смысл термина «домен» здесь тот же, что закрепился за ним в недавних работах [5, 6]).

До сих пор доменообразование показано на опыте для реально протекающего изменения структуры высокопроводящего ионного кристалла Ag_4RbI_5 [5]; для действия света возможность образования единичных доменов пока обсуждена [6] лишь в общем плане. Вместе с тем ряд наших наблюдений [1], как-то поперечный размер образующихся нитей AgI , их электрическая активность, сплошное нитевидное структурирование объема некоторых кристаллов AgI , показывает, что и в AgI имеет место фотообразование доменов. Более того, прямые наблюдения в скрещенных поляризаторах гексагональных кристаллов AgI указывают на их фотоотслаивание с образованием вдоль гексагональной оси чередующихся слоев β - и γ -модификаций.

В принципе последовательность фотоиницированных превращений в неорганических ионных кристаллах представляется следующей: расслоение—доменообразование—разупорядочение доменов—внутридоменное образование расплава—нитевидный рост. Поскольку механизм ПЖК не накладывает ограничений ни на тип решетки, ни даже на природу

связи в ней, можно ожидать его реализации на любых кристаллах, в которых будет доказано доменообразование. Особый интерес его поиск представляет в таких фотохимически активных кристаллах, как кубические кристаллы AgBr и AgCl , к тому же в отличие от AgI не обладающих полиморфизмом и вследствие этого неизбежно минуя стадию расщепления. Нитевидный рост металла в AgBr и AgCl известен [3] при сильном разогреве, разрушающем связи в решетке; такова же, вероятно, и природа общеизвестного роста нитей Ag из них при экспонировании фотоэмульсионных микрокристаллов в электронном микроскопе [7].



Рис. 1. Микроснимок люминесцирующего кристалла $\text{AgCl} : \text{Eu}^{2+}$ (0.02 мол.%) в скрещенных поляризаторах. $\times 25$.

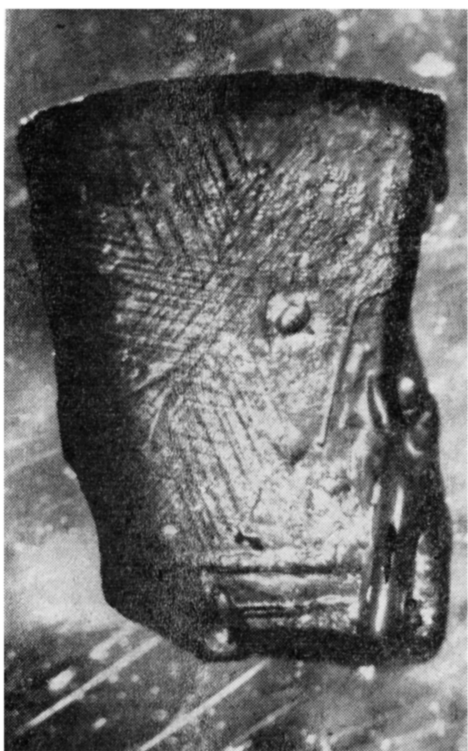


Рис. 2. Микроснимок люминесцирующего при 295 К кристалла AgBr , обработанного в парах воды и облученного из видимой области спектра через стекло ФС-6. Получен через поляризатор.

Нас же интересовала возможность доменообразования и последующего протекания ПЖК-механизма в AgBr и AgCl при достаточно малой мощности светового воздействия, т. е. в условиях, имитирующих обычный фотографический процесс; если бы соответствующий эффект был обнаружен, это было бы первым случаем такого рода в неполимофных кристаллах.

Поскольку известно, что легирующие добавки собственной и инородной примеси способствуют фотоиницируемой твердофазной кристаллизации [8], мы использовали для опытов кристаллы, легированные Eu^{2+} , In^+ , Tl^+ , Cl^- , I^- , S^{2-} , выращенные из специально очищенного сырья по методу Стокбаргера. Добавки в концентрации 0.002—0.1 мол. % вводили в расплав непосредственно перед запаиванием ампул. Облучение осуществляли фокусированным пучком галогенной 10-Вт лампы через узкополосные фильтры вблизи края собственного поглощения, а также пучком N_2 лазера со средней мощностью 2 мВт. Наблюдение образцов и съемка

их велись через оптический микроскоп с увеличением до $\times 100$ в собственном свечении образцов или в отраженном свете лампы накаливания.

По данным выборочного рентгеновского микронного анализа, на отдельных кристаллах, прежде всего с Tl^+ , легирующая примесь распределяется неравномерно (это видно также по неоднородной интенсивности люминесценции), но даже в случае больших ее концентраций (>0.02 мол. %), когда примесь скапливается преимущественно вблизи поверхности (рис. 1), концентрация ее в объеме отнюдь не мала. Участки с большой концентрацией примеси удается выделить химическим травле-



Рис. 3. Микроснимок люминесцирующего при 295 К кристалла $AgBr : Cl^-$, облученного из видимой области спектра через стекло ФС-6. Получен в скрещенных поляризаторах.

Рис. 4. Микроснимок однородных металлических нитей плоского сечения, растущих из кристалла $AgBr : Eu^{2+}$ (0.08 мол. %).

нием в растворе $Na_2S_2O_3$, причем области травления имеют вид сферических лунок, что, согласно [9], соответствует разупорядоченной или стеклянной фазе. При избирательном химическом травлении с использованием так называемой ста-соли (один из замещенных тетраэзаинденов) в областях концентрирования примесей и на дефектах огранки удается выделить массивный металл без подсветки. Это прямо показывает, что примесь является местом стока подвижных катионов (косвенные данные об этом были получены в [10, 11]), причем, по нашим данным, независимо от полярности примесных ионов. Наиболее эффективное выделение Ag отмечено для примесей Eu^{2+} и S^{2-} .

Уже при малых дозах облучения удалось наблюдать взрывную кристаллизацию цилиндрической нити в области концентрирования примеси (рис. 1). Химический состав нити соответствует матрице $AgIal$; малые размеры нити не позволили определить содержание в ней легирующей примеси. В ходе дальнейшего облучения наблюдение в поляризованном собственном свечении выявило формирование упорядоченной сетки

(рис. 2, 3), цветовой контраст которой возрастает и в дальнейшем доходит до черно-белого. Сетка в объеме кристалла расположена неоднородно, а возможность ее наблюдения в отдельных участках зависит от угла между поляризатором и анализатором. Линии сетки неоднородны по плотности и ширине, прерывисты по длине, а расстояния между ними различны, особенно вблизи края кристалла.

Для более определенного установления связи сетки с наличием легирующих добавок номинально чистые кристаллы AgBr (об этом свидетельствует вполне отчетливая люминесценция свободных экситонов в области 2.50 эВ при 300 К [12]) избирательно протравливали иодом. Как оказалось, в протравленных кристаллах сетка при облучении возникает в приповерхностной области кристалла на глубине 5—10 мкм исключительно в области травления. На некоторых кристаллах $\text{AgBr} : \text{I}^-$ и $\text{AgBr} : \text{Ti}^+$ параллельно с облучением регистрировали прибором Е7-5А рост диэлектрической проницаемости. Воздействие переменным электрическим полем разрушало сетку только в начале ее формирования; темнопольная (неокрашенная) сетка устойчива к воздействию переменным полем и нагреванию образцов до 470—520 К.

В кристаллах $\text{AgBr} : \text{In}^+$ и $\text{AgBr} : \text{Ti}^+$ длительное облучение приводит к ослаиванию участков кристаллов и образованию плоских нитей, преимущественно из отделившихся участков. Металлизация поверхности плоских нитей, как и в случае AgI [1, 2], неоднородна. В кристаллах с относительно высокой концентрацией Eu^{2+} (>0.02 мол.%) удалось наблюдать образование однородных металлических нитей с плоским сечением (рис. 4).

Совокупность свойств фотоиндуцированной сетки соответствует доменной структуре, которая, как и в AgI , образована и стабилизирована дипольными комплексами, включающими решеточные и межузельные катионы, связанные фотогенерируемыми электронами. Отличием от AgI здесь является присутствие легирующей добавки, распределение которой в кристалле задает изменение трансляционной симметрии: иными словами, добавка выполняет ту роль, которую в AgI и других полиморфных кристаллах играют собственные дефекты решетки. Тем самым концентрирование фотолитического продукта в примесных центрах с образованием суперионной или разупорядоченной структуры, в частности капельной фазы на отдельных участках поверхности (это показано ранее [1, 2] модельными экспериментами), формирование доменной структуры в областях концентрирования примесей и фотоиндуцированный рост нитевидных кристаллов подтверждают протекание механизма ПЖК в бромиде и хлориде серебра.

В техническом аспекте полученные данные можно рассматривать как дополнительное обоснование твердотельной перекристаллизации по известному механизму зонной плавки, т. е. использование нетепловых методов внешнего воздействия для синтеза и очистки кристаллов полупроводниковых соединений.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Картужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А. // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 10. С. 140—143.
- [2] Бармасов А. В., Кудряшова Л. К., Резников В. А., Картужанский А. Л. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 16. С. 83—87.
- [3] Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М., 1977. С. 170—199.
- [4] Гегузин Я. Е. Капля. М., 1977. С. 117—118.
- [5] Андреев В. Н., Гофман В. Г., Гурьянов А. А., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 348—356.
- [6] Евсеев Б. С. // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 8. С. 1543—1545.
- [7] Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса / Под ред. А. Л. Картужанского. Л., 1980. 672 с.
- [8] Бармасов А. В., Гайсин В. А., Картужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Новиков Б. В., Резников В. А. // Тез. докл. X Всес. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1989. Т. 2. С. 167—169.

- [9] Давыдов В. Н. // Изв. вузов, физика. 1988. № 4. С. 95—98.
- [10] Кавецкий А. Г., Кехва Т. Э. и др. // Тез. докл. Междунар. симпоз. по актуальным проблемам физики и химии фотографических процессов. Тбилиси, 1984. С. 60—62.
- [11] Киселев А. П., Кехва Т. Э., Плаченев Б. Т. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 4. С. 271—277.
- [12] Кехва Т. Э. // Тез. докл. VII Всес. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Т. 2. С. 312—313.

Институт советской торговли
им. Ф. Энгельса
Ленинград

Поступило в Редакцию
29 декабря 1989 г.
