

- [1] Смирнов В.С., Чаплик А.В. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. В. 5 (11). С. 1741-1747.
- [2] Жукова Н.И., Казанцев А.П., Казанцев Э.Ф., Соколов В.П. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. В. 3. С. 896-907.
- [3] Kazantsev A.P., Sokolov V.P. // Opt. Acta. 1980. V. 27. N 3. P. 269-273.
- [4] Burns M.M., Fournier J.-M., Golovchenko J.A. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. N 12. P. 1233-1236.
- [5] Бете Г., Солпитер Э. // Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Физматгиз, 1960. 564 с.
- [6] Радциг А.А., Смирнов Б.М. // Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- [7] Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. // Фейнмановские лекции по физике. Вып. 3-4. М.: Мир, 1976. 496 с.
- [8] Сивухин Д.В. // Общий курс физики. Т. 4. Оптика. М.: Наука, 1980. 752 с.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию
24 апреля 1990 г.
В окончательной редакции
18 октября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 24

26 декабря 1990 г.

05.1; 05.3

© 1990

КАНАЛЫ AgI В КРИСТАЛЛАХ $AgCl$

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

В работе [1] описана нитевидная кристаллизация CdI_2 в кристаллах CdS , происходящая в результате фотохимического травления CdS в водном растворе $KI \cdot AgI$. Как возможный механизм рассматривалось восстановление Ag из водного комплекса $KI \cdot AgI$, адсорбированного на поверхности CdS при захвате фотоэлектрона, вследствие чего в растворе образуется избыток йода, который встраивается в решетку CdS в местах выхода дырок на поверхность.

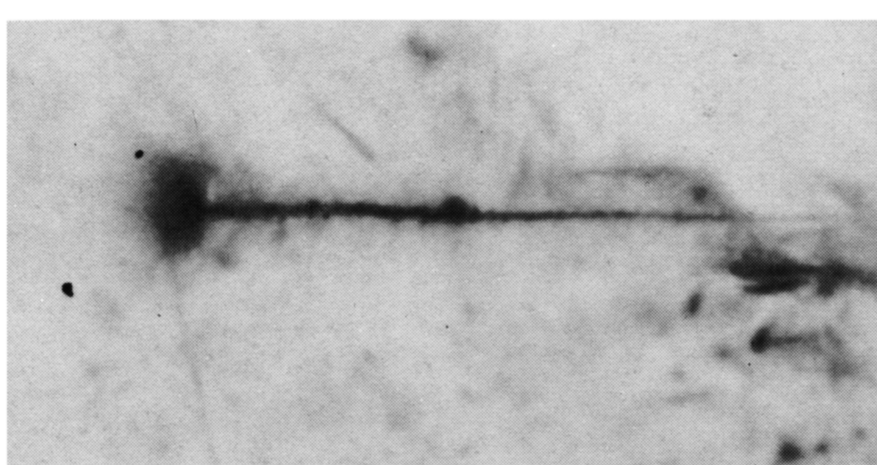


Рис. 1. Нитевидная структура в объеме $AgCl$ (900^*).

В то время как конечный результат очевиден, механизм нитевидной кристаллизации противоречив. Связывание йода в решетке CdS может происходить через взаимодействие с подвижным катионом Cd^{++} ; дыркой, либо посредством диффузии I^0 вдоль макродефекта с последующим встраиванием на место анионной вакансии. Кроме того, наблюдаемое осаждение Ag на поверхности CdS по контуру газового пузыря, контактирующего с поверхностью CdS , не описывается адекватно как выход фотоэлектронов в область контакта вследствие изменения величины электрического потенциала на поверхности кристалла, т.к. потенциалы электролита и двойного электрического слоя на границе раздела газ-жидкость одной природы, значит равноценны.

Трудности интерпретации могут быть сняты, если допустить катионную природу первичного акта возбуждения как резонанса поверхностных плазмонов в катионной подрешетке, происходящего на дефекте структуры [2], поскольку он является местом неоднородности потенциала кристаллического поля. В таком случае образование дырки и электронно-дырочных пар локализовано в местах искажения поля в кристалле [3, 4].

В качестве более простой модели мы рассмотрели фототравление номинально чистых кристаллов $AgCl$ в парах йода. Этот выбор также позволяет вести прямую визуальную и спектральную регистрацию результата фототравления в оптически прозрачной матрице.

Энергия ионной связи $Ag - Cl$ больше энергии связи $Ag - I$, а йод на поверхности $AgCl$ исходно находится в молекулярном состоянии, поэтому связывание йода серебром и диссоциация йодной молекулы могут происходить в результате взаимодействия с двумя



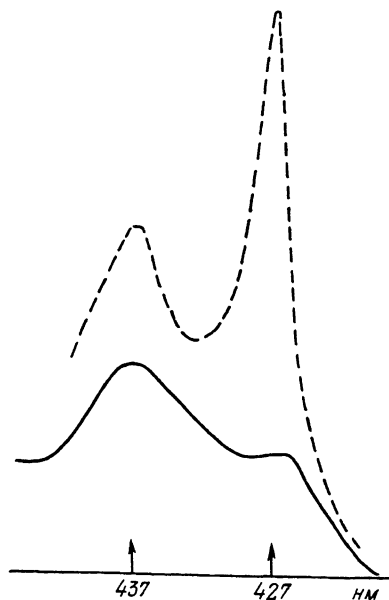
Рис. 2. Игольчатые Ag -кристаллы со стороны поверхности $AgCl$ ($900\times$).

или несколькими центрами возбуждения в катионной подрешетке. Собственно встраивание иода в решетку $AgCl$ наиболее вероятно в местах линейных макродефектов, как в местах скопления вакансий и местах неоднородности кристаллического потенциала.

По мере фотооблучения кристаллов $AgCl$ в поляризованном свете наблюдается образование нитевидных структур в объеме кристалла, а в дальнейшем происходит потемнение этих структур, что позволяет вести регистрацию в диффузно отраженном свете (рис. 1). Со стороны поверхности $AgCl$ нитевидная структура завершается игольчатым кристаллом (рис. 2) длиной 10–15 мкм и диаметром до 3 мкм.

Элементный микронзондовый и химический анализы показывают, что игольчатые кристаллы представляют собой поверхностно окисленное серебро. Последующая подсветка сопровождается ростом потемнения на внутреннем конце нитевидной структуры и размыванием ее контура. В спектрах люминесценции фотооблученных в парах иода кристаллов $AgCl$, снятых при 80 К, имеются две полосы, максимумы которых (427 и 437 нм) совпадают с максимумами экситонной люминесценции γ - AgI [5]. На рис. 3 представлен спектр люминесценции фотопротравленных кристаллов (сплошная кривая) в сравнении со спектром люминесценции микрокристаллов γ - AgI (пунктирная кривая), из которого видно, что полоса свободного экситона в протравленных кристаллах выражена слабее в сравнении с полосой свечения связанного экситона. Этот результат означает, что в структуре $AgCl$ сформирована структура AgI с относительно высокой

Рис. 3. Спектры люминесценции AgI каналов (сплошная кривая) и микрокристаллов γ - AgI (пунктирная кривая).



степенью разупорядочения, что может быть связано как с большим вкладом возмущенных состояний вблизи границы фазы $AgI/AgCl$, так и с анионным легированием фазы AgI .

При закреплении точного электрометрического зонда со стороны серебряного игольчатого кристалла на расстоянии 3–5 мкм от его конца и импульсном освещении кристалла $AgCl$ ($\lambda = 337$ нм) с противоположной стороны, электрометр показывает образование наведенного потенциала, по величине пропорционального интенсивности облучения до значений около 1 кВт/см^2 . При смещении электрометрического зонда от игольчатого кристалла вдоль поверхности $AgCl$ величина наведенного потенциала резко падает. Этот результат означает, что кристаллизация игл металла происходит в среде с высоким уровнем подвижности носителей тока, в частности, катионов, и их большой концентрации, что в совокупности соответствует твердому раствору фотолитического металла в фазе AgI . На этот факт также указывает сохранение оптической прозрачности в матрице $AgCl$.

По сути, здесь мы имеем ситуацию, аналогичную ранее наблюдаемой в работе [6], т.е. кристаллизацию игл серебра в каналах AgI с частично или полностью разупорядоченной структурой.

Встраивание иода в решетку $AgCl$ и образование структуры AgI уже означает существование твердого раствора, по крайней мере, на границе раздела фаз, а значит и концентрирование подвижного серебра из $AgCl$ в этой области, что и демонстрируется размыванием контура нитевидной структуры, в особенности на ее внутреннем конце. Формирование „шапки“ вокруг внутриобъемного конца нитевидной структуры означает наличие по ее длине градиента электропотенциала.

С другой стороны, анализ экспериментальных данных не противоречит фотостимулированному формированию каналов AgI в $AgCl$, сходному с перекристаллизацией в растворах. В этой модели первая стадия процесса состоит в фоторазложении молекулы I_2 , сорбированной на поверхности $AgCl$. Такое разложение происходит [7] либо при взаимодействии с молекулами экситонов, либо при рекомбинации электронов и дырок в области расположения молекул I_2 . На втором этапе происходит растворение продуктов разложения в

матрице, где более вероятна диффузия I° по катионным вакансиям. Такое допущение основано на высокой концентрации катионных вакансий в местах макродефектов, а также вследствие малого различия радиусов I° и Ag^+ . Возможность диффузии иода в кристаллической матрице подтверждается аномально высокими коэффициентами диффузии, обнаруженными для примесных галогенидов в щелочногалогенидных кристаллах. Третьим этапом является кристаллизация AgI . До тех пор, пока I° диффундирует по катионным вакансиям захват электрона для него невозможен. Однако, если он встречается бивакансию или анионную вакансию, то становится центром рекомбинации электрона с образованием I^- . Для кристаллизации AgI необходимо скопление анионных вакансий или окислительно-восстановительных условий, им соответствующих. Таким местом является поверхность на границе раздела фаз или дислокации. Тем самым, необходимым условием для роста канала является наличие свободного пространства, соответствующего местоположению анионных узлов AgI , а также наличие экситонов или свободных электронов.

Нитевидная кристаллизация AgI в $AgCl$ при фототравлении последнего в парах иода, как и нитевидная кристаллизация CdI_2 в CdS представляют факт фототравления в полупроводниках, который должен учитываться при их работе в химически активных средах в условиях радиационного или светового облучения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1990. Т. 35. № 1. С. 63.
- [2] Я к о в л е в И.И. Автореф. канд. дис. Л.: ЛГУ, 1987.
- [3] Б а р м а с о в А.В., Р е з н и к о в В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 1. С. 41.
- [4] Б а р м а с о в А.В. и др. Тез. X всесоюзн. сов. по кин. и механ. хим. реакций в тв. теле, т. 11. Черноголовка, 1989. С.167.
- [5] М а ш л я т и н а Т.М. и др., Оптика и спектроскопия. Т. 46. В. 3. 1979. С. 614.
- [6] Б а р м а с о в А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 16. С. 83.
- [7] А л е к с а н д р о в А.Б. и др. Введение в радиационную физико-химию поверхности щелочно-галогенидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 244 с.

Ленинградский механический институт им. Д.Ф. Устинова

Поступило в Редакцию
19 мая 1990 г.