

СПЕКТРОСКОПИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ CuI-AgI

© 1994 г. В. А. Волл, А. В. Бармасов, А. В. Струц

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 23.03.93 г.

Кристаллизационная модель роста фотолитических центров с металлическими свойствами в объеме или на поверхности полупроводников типа AgI [1] предполагает предшествующее изменение структуры [2 - 4]. При спектральных исследованиях начальных стадий фотолиза структурные изменения в микрокристаллах (МК) прослеживаются по характерным изменениям экситонных спектров [2, 3, 5, 6]. Известно, что при фотолизе выделение металла в AgX происходит в областях биографических или искусственно создаваемых дефектов, где в той или иной степени нарушена однородность кристаллического потенциала. Этот факт установлен при модельных исследованиях фотолиза на макрокристаллах [7 - 9]. Для спектральных исследований модельной системой полупроводника со структурным дефектом может служить композиционная система типа "субстрат"/"эпитакс", где последний имеет относительно большую степень разупорядочения кристаллической решетки. В качестве простейших примеров подобных структур можно привести β -AgI/ γ -AgI, AgBr/ γ -AgI, CuCl/AgCl, γ -CuI/ α -CuI [10, 11]. Исследование релаксации электронных возбуждений в структурах типа "субстрат"/"эпитакс" имеет и самостоятельное значение вследствие перспективности технического использования полупроводниковых сверхрешеток или структур с глубоким уровнем легирования. Относительно большая концентрация катионных вакансий в "эпитаксе", а также градиент кристаллического потенциала в области межфазной границы "субстрат"/"эпитакс" предполагает направленную диффузию собственных или легирующих примесей в область межфазной границы. Следствием концентрирования примесей вдоль фазовой границы будет частичное разупорядочение структуры "субстрата" и формирование двойного электрического слоя [3, 5, 8, 12 - 14]. Фотовозбуждение и последующее формирование молекулярных комплексов серебра приведет к изменению потенциала двойного электрического слоя с последующим смещением приповерхностных подвижных катионов из "субстрата" в "эпитакс" [3, 8, 13, 14]. В этом контексте "эпитакс" с большей степенью симметрии или большей степенью разупорядочения кристаллической решетки можно рассматривать как ионоселективный электрод.

Фотооблучение и разупорядочение структуры полиморфных соединений или многокомпонентных AgX-стекол также сопровождается концентрированием легирующих примесей [1, 9, 15], которые могут входить в фотолитический металл. В частности, элементарный фотолитический центр в бинарных солях серебра или в AgX-фотохромных стеклах может быть двухкомпонентным [14, 16, 17], поэтому при спектральных исследованиях фотолиза в модельных системах необходимо учитывать влияние примесных центров, присутствие которых в реальных материалах практически неизбежно. Именно в этой связи наряду с простейшими системами рассматривались слои микрокристаллов различных соединений (композиционные "микрокристаллы" (КМК)) [3, 5, 13, 18]. Ближайшими аналогами полиморфных AgI и AgBr [19] можно считать CuI и CuBr [20].

В настоящей работе изучены КМК, полученные на основе CuI и AgI. Эта система представляет интерес, так как фаза $Cu_xAg_{1-x}I$ может существовать в широком диапазоне концентраций меди и серебра [21] вследствие изоморфности γ -CuI и γ -AgI [20], а также возможности сосуществования α -CuI с ОЦК-структурой [11]. Из соотношения величин катионной подвижности и температур структурного фазового перехода в высокопроводящую модификацию в CuI, $Cu_xAg_{1-x}I$ и AgI [20] следует, что в системе CuI-AgI "субстратом" могут являться γ -CuI или β -AgI, а "эпитаксом" γ -AgI (Cu) или $Cu_xAg_{1-x}I$.

КМК синтезировали непосредственно в полостях желатиновой матрицы на оптически прозрачной подложке [4, 15, 18], а также в матрице пористого стекла (ПС) со средним размером пор 15 и 20 нм осаждением из растворов. Эта методика позволяет в широких пределах (0.005 - 0.1 мкм) регулировать средний размер МК и универсальна по отношению к их составу. Кроме того, образцы имеют одинаковую или близкую концентрацию вещества, что является необходимым условием для сравнительного анализа спектров поглощения. По одному варианту МК получали совместным осаждением CuI и AgI из водного раствора KI с последующим диффузионным вымыванием растворителя, при этом состав КМК регулировался концентрацией компонентов в исходном растворе. Вследствие меньшей растворимости

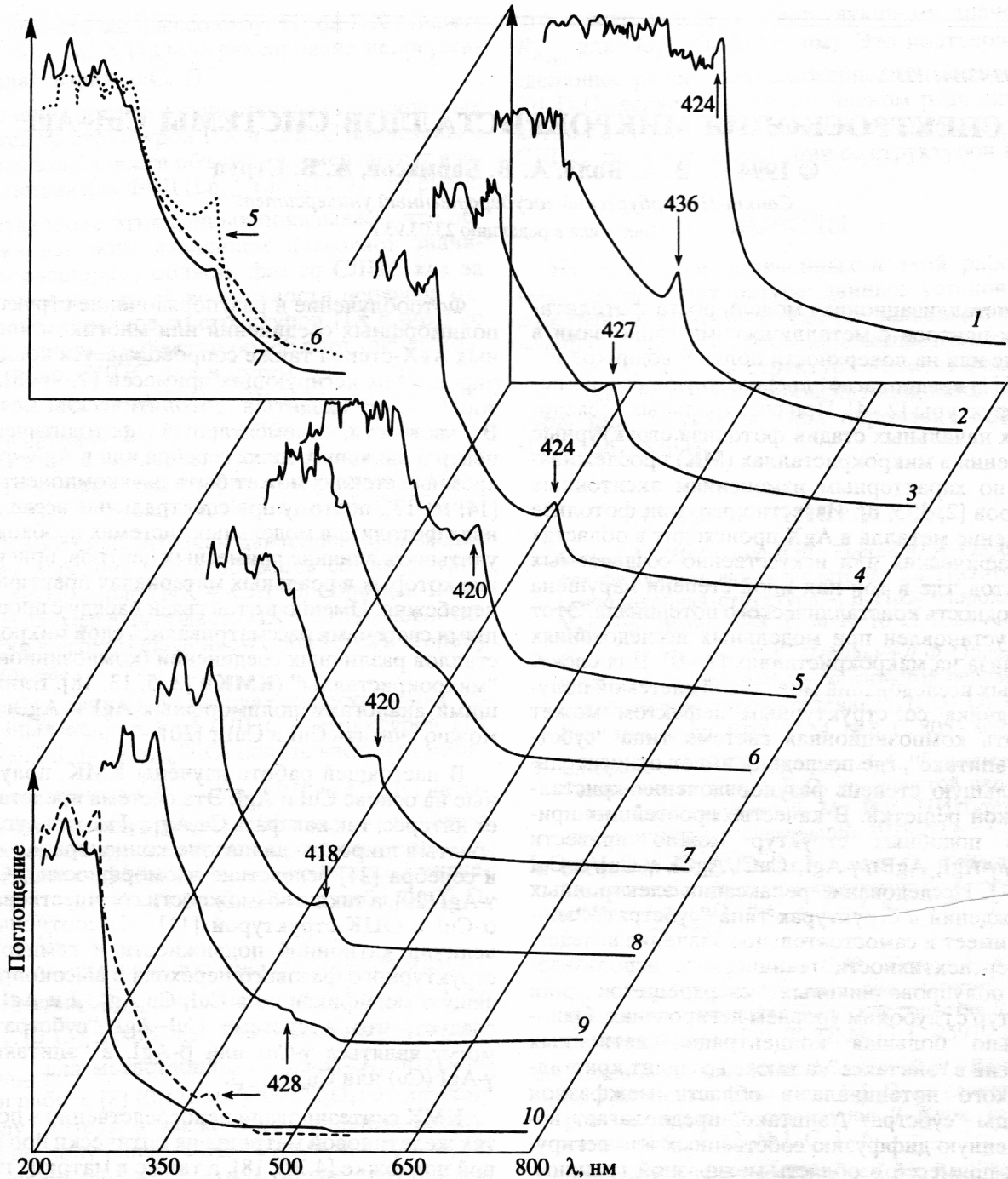


Рис. 1. Спектры поглощения (290 К) МК системы CuI-AgI в желатиновой матрице при относительной концентрации AgI в кристаллообразующем растворе 100 (1), 80 (2), 70 (3), 60 (4), 50 (5), 40 (6), 30 (7), 20 (8), 10 (9), 0 мас. % (10), 9 – спектр МК CuI , протравленных в растворе AgNO_3 ; на вставке сравнение кривых 5 - 7.

AgI в воде осаждение его при разбавлении раствора предшествует осаждению CuI или бинарной соли, поэтому можно ожидать, что по мере понижения относительной концентрации AgI в кристаллообразующем растворе состав КМК будет меняться от AgI/AgI (Cu) до $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ и $\text{CuI/Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$. По другому варианту КМК получали протравливанием МК CuI в водном растворе AgNO_3 .

Спектры поглощения записывали при 290 К на диодном спектрофотометре HP-841A в области 200 - 800 нм с зондированием неразложенным светом, а также на двухлучевом спектрофотометре Specord UV VIS в области 330 - 700 нм. Регистрация спектров при 290 К обусловлена постановкой задачи – при этой температуре высока концентрация собственных структурных дефектов и возможно протекание твердофазной реакции [5, 18].

На рис. 1 (кривые 2 - 8) представлены спектры МК при изменении относительной концентрации AgI в кристаллообразующем растворе в пределах от 80 до 20 мас. %. Кривые 1 и 10 соответствуют спектрам МК β -AgI и γ -CuI, полученных аналогичным методом. Кривая 9 соответствует спектру КМК, полученных травлением МК CuI в желатиновой матрице. Из сравнения кривых 1 - 4 видно, что по мере уменьшения концентрации AgI снижается общий уровень поглощения и происходит смещение экситонного максимума от 436 до 424 нм. Кроме того, в коротковолновой области спектра разрешаются структурированные полосы с максимумами при 212 - 222, 240 - 245 и 272 - 282 нм. Последующее уменьшение концентрации AgI сопровождается ростом общего поглощения в области 290 - 800 нм и уменьшением поглощения в коротковолновой области, в то время как экситонный максимум смещается до 420 нм (кривая 5). В сравнении с исходным спектром (кривая 2) основной прирост поглощения приходится на область 290 - 320 нм, в которой разрешаются полосы с максимумами 302, 308, 312 и 318 нм, и экситонную область спектра. В дальнейшем восстанавливается тенденция к общему снижению уровня поглощения и коротковолновому смещению экситонного максимума до 417 нм (кривые 6 - 8). При минимальной концентрации AgI максимумы полос в коротковолновой области спектра совпадают с максимумами полос в спектре МК CuI. Травление МК CuI приводит к общему росту поглощения в области 200 - 450 нм и незначительному его уменьшению в длинноволновой области спектра, а также батохромному смещению экситонного максимума до 428 или 421 нм при увеличении концентрации раствора (кривая 9). Спектры КМК, полученных из раствора с минимальной концентрацией AgI и травлением МК CuI, практически совпадают.

На рис. 2 представлены спектры поглощения отдельных образцов, записанные на двухлучевом спектрофотометре в области 330 - 550 нм, содержащие дополнительную информацию.

В спектрах МК, полученных совместным осаждением, регистрируется ступень в области 368 - 372 нм, интенсивность которой падает по мере прохождения твердофазной реакции. Кроме того, в образцах с относительно низкой концентрацией AgI разрешаются две полосы с максимумами 407 и 436 нм, которые со временем трансформируются в полосу с максимумом 418 - 421 нм, его точное положение зависит от концентрации AgI в исходном растворе (рис. 2, кривые 2, 3). Сравнение этих кривых также показывает, что рост поглощения в экситонной полосе сопровождается одновременным его уменьшением в остальной части спектра (заштрихованная площадь между кривыми). В остальных спектрах прохождения твердофазной реакции прослеживается по коротковолновому смещению экситонного мак-

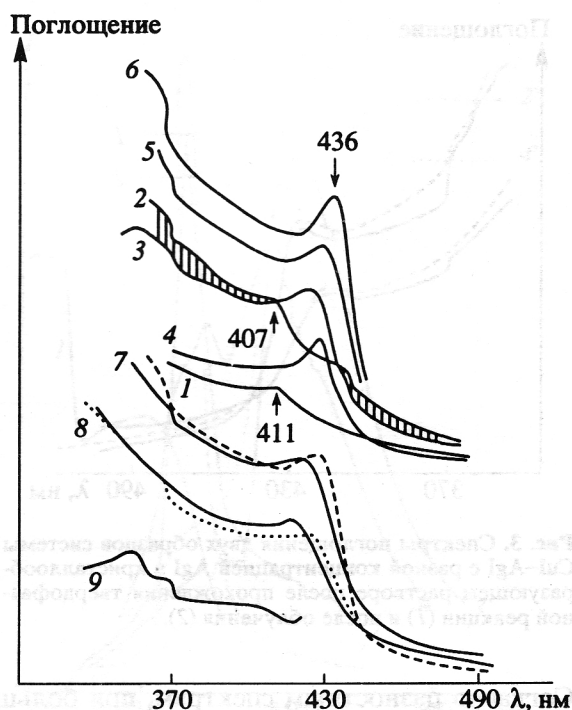


Рис. 2. Спектры поглощения (290 К) МК системы CuI-AgI для нескольких образцов, записанных при зондировании разложенным поляризованным светом (2, 3 и 7, 8 - изменение спектров по мере прохождения твердофазной реакции, 4 - спектр МК, полученных травлением МК CuI в растворе AgNO_3 , 1 - спектр исходных МК CuI, 9 - разностный спектр двух однотипных образцов, отличающихся концентрацией МК в слое).

симума (кривые 7, 8). Разностный спектр между образцами, отличающимися методом получения и имеющими близкие энергетические положения экситонных максимумов (рис. 2, кривые 4, 5) содержит полосу с максимумом 424 нм, который смещается до 421 - 422 нм по мере прохождения твердофазной реакции. Эти значения соответствуют экситонным максимумам β -AgI с различной концентрацией собственных структурных дефектов [3, 5]. Разностные спектры однотипных образцов (в канал сравнения помещается образец с меньшей плотностью МК в несущей матрице) содержат полосу с максимумом 353 нм (рис. 2, кривая 9), который в образцах с наибольшей концентрацией AgI смещен до 360 - 362 нм и соответствует резонансному поглощению малоатомных агрегатов Ag_n [13].

Зависимость длин волн экситонных максимумов от относительной концентрации AgI совпадает с данными [21]. Относительно большая ширина экситонных полос в отдельных образцах связана с их составным характером, что соответствует композиционному составу МК, включающих фазу $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$. Сравнительный анализ представленных данных позволяет предположить следующую последовательность синтеза КМК.

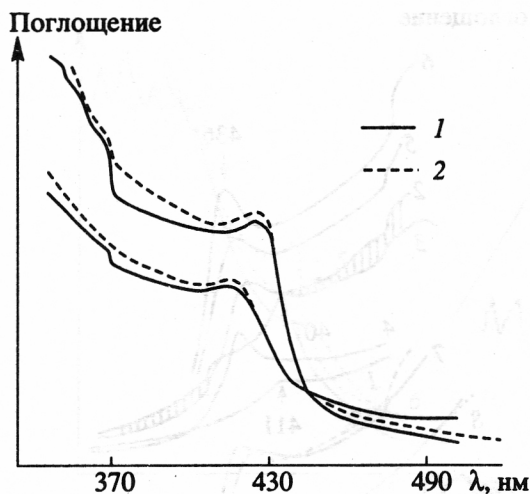


Рис. 3. Спектры поглощения двух образцов системы CuI-AgI с разной концентрацией AgI в кристаллообразующем растворе после прохождения твердофазной реакции (1) и после облучения (2).

Согласно разностным спектрам, при больших концентрациях AgI в исходном растворе кристаллизуются КМК β -AgI/ γ -AgI(Cu) и β -AgI/ $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$. Уменьшение поглощения в примесной области спектра, а также в области 290 - 350 нм, коррелирующее с коротковолновым смещением экситонных максимумов в основных и разностных спектрах поглощения, позволяет предположить, что в формировании "эпитакса" участвуют подвижные катионы из "субстрата" [1, 13, 22]. Уменьшение величины ступени 368 - 372 нм, рассматриваемой в спектрах КМК как спектральный критерий межфазной границы "субстрат"/"эпитакс" [11, 13, 18], может означать, что между "субстратом" и "эпитаксом" образуется слой твердого раствора с переменной концентрацией меди и серебра. При относительно низкой концентрации AgI роль "субстрата" выполняет CuI, осаждающийся на МК фазы $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ как на затравочных центрах. В этом случае размеры "субстрата" сопоставимы или меньше размеров "эпитакса", т.е. неизбежно взаимовлияние их кристаллических структур [23].

Рост поглощения в области 260 - 400 нм в спектрах КМК, получаемых травлением МК CuI (рис. 1, пунктирная кривая 10), когда происходит только связывание серебра в МК, позволяет допустить, что эти спектральные изменения обусловлены различными состояниями Ag^+ . Общий рост поглощения на кривых 5, 6 в сравнении с кривыми 4 и 7 (рис. 1) указывает на увеличение вещества в матрице. Эти результаты, а также отсутствие сколько-нибудь заметного смещения экситонного максимума или точки перегиба со временем (рис. 1, кривые 5, 6), что рассматривается как отсутствие твердофазной реакции, свидетельствуют о существовании бинарной соли в исходном растворе, которая и осаждалась при его разбавлении. Рост поглощения в области 290 - 320 нм

(рис. 1, кривая 5), где полосы с вышеуказанными максимумами по [22, 23] приписываются межзельному Ag^+ (энергия активации Ag^+ в 4 раза меньше энергии активации Cu^+ [20]), при одновременном уменьшении поглощения и размывании полос в коротковолновой области спектра, соответствует разупорядочению серебряной подрешетки. Эти данные позволяют рассматривать кривую 5 как спектр отдельных МК $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$. В этой связи коротковолновое смещение экситонного максимума по отношению к его положению в [21] может быть отнесено за счет проявления размерного эффекта [11, 24], так как средний размер рассматриваемых МК не превышает 30 нм. Действительно, размывание экситонной структуры в широкую полосу 420 - 470 нм (рис. 1, кривая б) соответствует разупорядочению катионной подсистемы при фазовом переходе в высокопроводящую α -модификацию [24], когда увеличение концентрации CuI в растворе предполагает его кристаллизацию на поверхности МК $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ и, соответственно, уменьшение относительного вклада поверхностной энергии.

Последовательные записи спектра при 290 К можно рассматривать как спектрофотометрирование при углубляющемся фотолизе [3, 18].

На рис. 3 представлены спектры двух образцов с КМК. Пунктирные кривые отвечают начальным состояниям, а непрерывные - конечным после серии последовательных записей. Уменьшение поглощения в коротковолновой области спектра и увеличение ступени может быть интерпретировано как перераспределение зарядов в твердом растворе на межфазной границе вследствие локализации фотоэлектронов в "эпитаксе" и связанного с этим поглощения им части подвижных катионов из "субстрата". Подтверждением здесь может служить разгорание полосы маломатомных частиц металла [13], а также рост поглощения в области прозрачности, где последнее может быть также следствием увеличения общего светорассеяния при резком изменении диэлектрической проницаемости на межфазной границе "субстрат"/"эпитакс". В рамках рассмотренной модели процесса уменьшение экситонного поглощения обусловлено ростом концентрации примесных центров, что согласуется с ростом поглощения в длинноволновой области спектра.

Таким образом, спектры поглощения отражают многостадийный характер синтеза КМК, в частности, фотоиндуцированную твердофазную кристаллизацию, рассмотренную ранее в [15, 17, 18].

Уровень поглощения в экситонной полосе на кривых 4, 5 отличается в 10 - 12 раз, а на кривых 5, 7 - в 8 раз (рис. 1), в то время как уровень поглощения на этих кривых в коротковолновой части спектра сопоставим (так как сопоставима концентрация вещества в образцах). При среднем размере МК 25 - 30 нм в условиях высокой катионной подвижности отношение числа

собственных точечных дефектов в объеме МК $Cu_xAg_{1-x}I$ к числу дефектов в приповерхностной области (двойной электрический слой, например, в области межфазной границы "субстрат"/"эпитакс" [12, 13] находится в интервале 8 - 30, если считать, что в ГЦК- или ОЦК-ячейке со средним размером 0.55 - 0.6 нм имеется по одному межузельному катиону. Совпадение указанных соотношений позволяет считать, что концентрация экситонных состояний в полупроводнике пропорциональна концентрации точечных структурных дефектов, и тогда рост экситонного поглощения обусловлен объемным распределением точечных дефектов в МК $Cu_xAg_{1-x}I$. Одним из доказательств этого является практически полное совпадение спектров поглощения МК $Cu_xAg_{1-x}I$ и МК AgI со средним размером 20 нм, где последние в соответствии с методом получения содержат избыток серебра, а смещение экситонного максимума до 420 нм – следствие всестороннего сжатия МК [23]. К аналогичному выводу пришли авторы [5, 11, 18] при анализе спектров КМК иного состава.

Особенностями синтеза МК в ПС являются образование поликристаллических ансамблей с разветвленной поверхностью [11, 18] и относительно медленная диффузия в кристаллообразующих растворах. Кроме того, в отличие от МК в желатиновой матрице, в ПС, как и в фотохромных стеклах, заведомо существует межфазная граница МК/стекло. Следуя поставленной задаче – получению бинарной соли и исследованию роли межфазной границы между ней и подложкой в фотолитическом процессе – синтез МК в ПС осуществляли из растворов с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому для $Cu_xAg_{1-x}I$, так как в противном случае возможно получение МК разного состава.

Спектры поглощения МК в ПС (рис. 4, кривая 1) содержат ступень в области 368 - 372 нм и широкую полосу с максимумом 400 - 410 нм, точное положение которого зависит от среднего размера пор и скорости кристаллизации. В зависимости от конкретного образца точка перегиба на бесструктурном краю поглощения находится в области 440 - 455 нм, что совпадает с областью перегиба на кривой б (рис. 1). Высокая степень разупорядочения структуры МК в ПС связана с большой площадью межфазных границ.

Спектры послесвечения возбуждались излучением N_2 -лазера (длительность импульса 3 - 4 нс) и записывались при температуре образцов 80 К.

Спектры МК $Cu_xAg_{1-x}I$ в желатиновой матрице и в ПС на момент окончания возбуждения ($\tau = 0$) представляли собой узкую полосу с максимумом 416.5 нм, интенсивность которой для МК в ПС меньше на 20 - 25%, она расположена на фоне широкой полосы с максимумом в области 420 - 430 нм (рис. 4, кривая 2). В указанных пределах максимум широкой полосы батохромно смещается с ростом

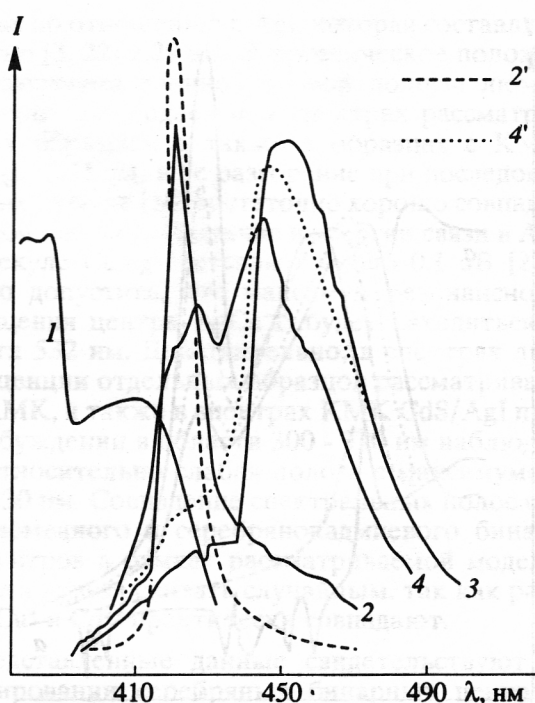


Рис. 4. Спектры люминесценции (80 К) МК $Cu_xAg_{1-x}I$ в пористом стекле (2) и желатиновой матрице (2'), 1 – спектр поглощения МК $Cu_xAg_{1-x}I$ в пористом стекле (290 К), 3, 4 и 4' – спектры люминесценции (80 К) композиционных МК с "эпитаксами" $Cu_xAg_{1-x}I$.

мощности возбуждения или за времена 7 - 12 нс. При тех же условиях аналогичная картина наблюдалась в спектре КМК CdS/AgI [6], где широкая полоса связывалась с комбинацией на энергетический уровень подсистемы серебра в "эпитаксах" AgI. Кроме того, по аналогии с КМК CdS/AgI в рассматриваемом случае также наблюдается фотохромный эффект при уровне возбуждения МК в ПС более 200 кВт/см² [13]. В спектре МК в ПС по мере тушения полосы с максимумом 416.5 нм на ее длинноволновом плече разрешается полоса с максимумом 418 - 419 (τ = 5 нс). Время высвечивания в указанной области составляет 10 - 12 нс для МК в ПС и 25 - 30 нс для МК в желатине. Спектральные характеристики узкой полосы соответствуют экситонной люминесценции фазы $Cu_xAg_{1-x}I$ [17], что подтверждает вывод о составе МК.

В отношении МК в ПС можно допустить, что они также являются структурой типа "субстрат"/"эпитакс", где "эпитакс" вследствие контактирования с матрицей имеет относительно большую степень структурного разупорядочения, что и определяет различную степень отклонения от стехиометрического состава. В этом контексте отсутствие плазмонной полосы в низкотемпературных спектрах люминесценции, резонансной этой полосы в спектре поглощения (рис. 4, кривая 1), может быть следствием нарушения контакта между МК в ансамбле частиц при 80 К. По аналогии

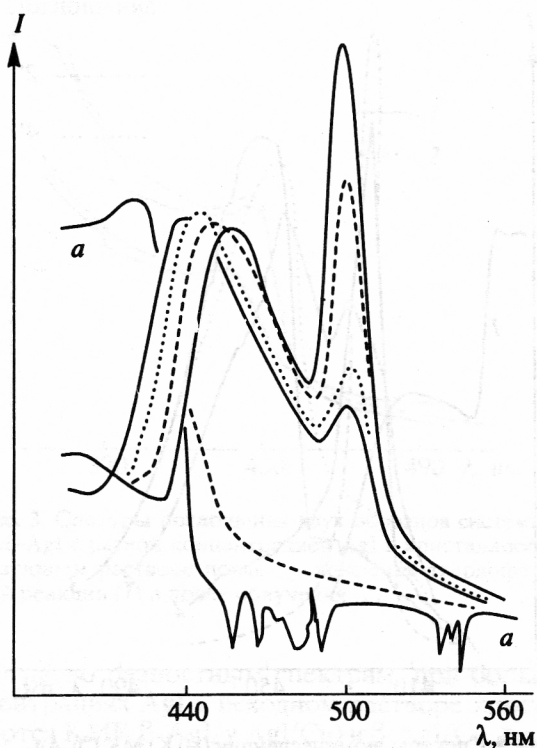


Рис. 5. Спектры люминесценции (290 К) 4 образцов композиционных МК с "эпитаксами" $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$, отличающихся концентрацией Ag в "эпитаксах" (*a* – спектр поглощения композиционных МК $\text{AgI}/\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ при одной из последовательных записей, где полосы пропускания соответствуют резонансной люминесценции собственных фотоиндуцированных примесных центров).

со временем жизни экситонной люминесценции в "эпитаксиальных" МК AgI в аналогичной матрице [6] средний размер "эпитаксиальных" МК $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ может быть оценен в пределах 7 - 10 нм. При больших плотностях возбуждения в $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ разупорядочена вся катионная подсистема [17], следовательно, полоса с максимумом 420 - 430 нм должна быть отнесена к люминесценции объемных плазмонов в ГЦК-структуре фазы $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$. Об этом также свидетельствует более коротковолновое расположение полосы, хотя суммарное число катионов в МК $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ больше.

В остальных случаях спектр послесвечения КМК на момент окончания возбуждения ($\tau = 0$) представлен широкой полосой, максимум которой батохромно смещается от 439 до 458 нм по мере увеличения концентрации AgI, а также на 2 - 4 нм при уменьшении мощности возбуждения от 10 до 0.3 кВт/см². Кроме того, при малых концентрациях AgI фон в области 400 - 430 нм модифицируется в полосу с максимумом 418 нм, который за 5 - 7 нс смещается до 415 - 416 нм. Время жизни обеих полос 20 - 25 нс. На рис. 4 представлен спектр образцов с предельными и средней концентрациями AgI (кривые 3, 4).

При непрерывном возбуждении КМК излучением He-Cd-лазера ($\lambda = 441$ нм) с мощностью 20 мВт/см² наблюдается (80 К) широкополосная люминесценция с максимумами 460 и 475 нм. В образцах с относительно большой концентрацией AgI на длинноволновом плече имеется максимум 510 нм.

Спектр люминесценции при 290 К и непрерывном возбуждении в той же спектральной области (330 - 450 нм) регистрировался на спектрофлуориметре Hitachi-850. Мощность возбуждения менялась в пределах 10^{14} - 10^{15} квант/см². В данном случае общим для всех спектров является наличие относительно широкой полосы с максимумом 440 - 458 нм и полосы с максимумом 500 - 502 нм, где росту концентрации AgI в МК соответствует батохромное смещение максимума первой и увеличение интенсивности второй. Кроме того, в спектрах образцов с составом МК $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$, близким к стехиометрическому, на фоне длинноволнового плеча имеется широкая полоса в области 560 - 580 нм, интенсивность которой возрастает с ростом λ .

На рис. 5 представлены спектры люминесценции для 4 образцов с разной концентрацией AgI, а также спектр поглощения КМК $\beta\text{-AgI}/\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ (кривая *a*), в котором при одной из последовательных записей одновременно был разрешен набор полос пропускания с максимумами 454, 462, 487, 494, 537, 540 и 545 нм. Совпадение максимумов полос пропускания с максимумами известных полос люминесценции в AgX [1, 3, 6] позволяет интерпретировать первые как излучательную рекомбинацию при резонансном возбуждении соответствующих центров [18]. С ростом λ от 340 до 430 нм максимум коротковолновой полосы люминесценции батохромно смещается на 4 - 5 нм.

Полоса 500 - 502 нм возбуждается только в спектральной области 330 - 340 нм. Спектр возбуждения на полосе с максимумом 440 - 460 нм состоит из полосы с максимумом 318 нм и более интенсивной полосы с максимумом 360 нм, где первый совпадает с резонансным поглощением междузельного Ag^+ , а второй – с резонансным поглощением малоатомных частиц Ag_n [13, 22, 23].

Рассмотренные спектральные особенности люминесценции совпадают с таковыми в спектрах МК и КМК AgX или КМК CdS/AgI [3, 6, 18], где указанные полосы приписывались центрам "серебряной природы". Полоса с максимумом 441 - 450 нм связывалась с центром $V_{\text{Ag}}^- h^+$, где энергетическое положение h^+ зависит от кулоновского воздействия с окружающими центрами. Полосу зеленой люминесценции относили к бинарному иодносеребряному молекулярному центру, энергетическое положение которого в большей степени определяется внутримолекулярными связями, нежели взаимодействием с матрицей.

Меньшая энергия активации Ag^+ в сравнении с таковой для Cu^+ , а также идентичность спектров люминесценции КМК $Cu_xAg_{1-x}I$, $AgI/Cu_xAg_{1-x}I$, CdS/AgI и МК AgI на завершающей стадии формирования твердого раствора позволяют отождествлять полосу с максимумом 440 - 458 нм с центром $V_{Ag}^- h^0$.

Фотовозбуждение Cu^+ вовсе не обязательно должно привести к генерированию френкелевской пары и последующему формированию бинарной медносеребряной молекулы и центра $CuAg^+I^0$. Возбуждение полосы с максимумом 500 нм в области резонансного поглощения поверхностных или объемных плазмонов в подсистеме серебра и отсутствие поглощения этой спектральной области у МК CuI позволяют связывать полосу 500 нм именно с бинарным иодносеребряным центром. В зависимости от соотношения меди и серебра в "эпитаксиальных" МК $Cu_xAg_{1-x}I$, где наиболее вероятно формирование устойчивых фотолитических центров [1, 3 - 5, 8, 9, 11, 13], можно рассмотреть две модели начальной стадии фотолиза.

I. В случае избытка серебра генерирование Cu^{2+} [17] в области существования центра $Ag_2^+I^0$ предполагает их кулоновское взаимодействие с перераспределением s -электронной плотности и

образованием центра $Cu^+I^0Ag_2^{2+}$. Этот центр представляет собой диполь с центральным отрицательным потенциалом. Размеры центра вдоль оси Cu^+I^0 не менее 0.35 нм, что предполагает кулоновское взаимодействие положительного потенциала, локализованного на Ag_2^{2+} с близлежащим I^- , ионизацию последнего и образование центра

$Cu^+I^0Ag_2^+I^0$, который является глубокой ловушкой для фотоэлектронов. В результате p - s -гибридизации и переориентации центра Cu^+I^0 конечный результат представим как $I^0Ag_2Cu^+I^0$. Этот фотолитический центр будет иметь относительно большие размеры в сравнении с $Ag_3^+I_2^-$ за счет перераспределения s -электронной плотности между двумя I^0 , симметрично расположенными по разные стороны от серебряномедной молекулы. Следовательно, можно ожидать снижения в нем энергетического уровня связующих s -электронов.

II. В случае избытка меди правомерно допустить наличие межузельного Cu^+ и тогда первичный фотолитический центр представим как $CuAg^+I^0$. По аналогии с выше рассмотренным механизмом формирования тройного центра фотоионизация Cu^+ приведет к формированию центра $I^0CuAgCu^+I^0$. Снижение температуры плавления твердого раствора Cu в Ag на 15% по отношению к температуре плавления серебра предлагает и уменьшение энергии связи в медносеребряных

центрах по отношению к Ag_3 , которая составляет согласно [3, 22] 2.29 эВ. Энергетическое положение максимума длинноволновой полосы люминесценции, наблюдаемой в спектрах рассматриваемых образцов, а также в образцах с КМК CdS/AgI (2.15 эВ) и ее разгорание при последовательных записях [18] достаточно хорошо совпадает с этой оценкой. Различие в энергии связи в Ag_2 и молекуле $CuAg$ составляет около 0.1 эВ [22]. Можно допустить, что максимум резонансного поглощения центра $AgCu^+I^0$ будет находиться в области 532 нм. Действительно, в спектрах люминесценции отдельных образцов рассматриваемых КМК, а также в спектрах КМК CdS/AgI при их возбуждении в области 300 - 320 нм наблюдается относительно слабая полоса с максимумом 528 - 530 нм. Совпадение спектральных полос серебряномедного и серебрянокадмиевого бинарных центров в рамках рассматриваемой модели процесса нельзя считать случайным, так как размеры Cu^+ и Cd^{2+} практически совпадают.

Представленные данные свидетельствуют о доминировании серебряных бинарных центров как первичных устойчивых продуктов фотолиза. В КМК концентрирование межузельного Ag^+ осуществляется вблизи межфазной границы [8, 9, 15]. В "эпитаксе" или непосредственно на межфазной границе происходит также концентрирование V_{Ag}^- . Таким образом, именно область "эпитакса" на границе с "субстратом" наиболее эффективна для генерирования фотоэлектронов и формирования первичных продуктов фотолиза.

В то же время межфазная граница является областью наибольшего искажения однородности внутрикристаллического потенциала, где более вероятен разрыв электронных связей между ионами. Резонансный характер возбуждения люминесценции позволяет предположить, что электронный переход из валентной зоны в зону проводимости может быть представлен как нелинейный волновой процесс [25], происходящий в результате увеличения энергии электрона при синхронном возбуждении нескольких d -соседних соседних катионов.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены процесс получения в желатиновой матрице и структура композиционных микрокристаллов системы $CuI-AgI$ посредством сравнительного анализа спектров поглощения и люминесценции образцов, отличающихся относительной концентрацией компонентов. Установлен резонансный характер возбуждения и его локализации в области межфазной границы "субстрат"/"эпитакс". Обсуждается наиболее вероятный состав термически устойчивых фотолитических центров в зависимости от относительного содержания Cu и Ag .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников В.А., Кехва Т.Э., Картужанский А.Л. Фотоиндуцированные структурные изменения и формирование металлической фазы в иодиде серебра // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1485 - 1490.
2. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Трофимов О.А. Фотостимулирование фазового перехода галогенидосеребряных солей в суперионное состояние // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 6. С. 1196 - 1197.
3. Кехва Т.Э., Картужанский А.Л., Резников В.А. К природе центров свечения в серебросодержащих кристаллах // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. № 4. С. 629 - 633.
4. Бармасов А.В., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Картужанский А.Л. Проявление фотоиндуцированного разупорядочения в иодиде серебра // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 16. С. 83 - 87.
5. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Бармасов А.В., Резников В.А. Фотоиницируемые спектральные изменения и фотолит в эпитаксе иодомеркурата серебра на иодиде серебра // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. № 2. С. 332 - 335.
6. Кехва Т.Э., Резников В.А., Картужанский А.Л. Люминесценция ультрадисперсных микрокристаллов иодида серебра // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. № 5. С. 781 - 787.
7. Картужанский А.Л., Кехва Т.Э., Кудряшова Л.К. и др. Фотоиницирование доменной структуры и нитевидной кристаллизации в галогенидах серебра // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2040 - 2044.
8. Картужанский А.Л., Кехва Т.Э., Плаченев Б.Т., Резников В.А. Каналы AgI в кристаллах AgCl // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 24. С. 14 - 18.
9. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. Моделирование центров чувствительности и процессов спектральной сенсibilизации и суперсенсibilизации на галогенсеребряных кристаллах // ЖНиПФиК. 1991. Т. 36. № 1. С. 11 - 16.
10. Милославский В.К., Юнакова О.Н., Агеев Л.А., Вольвач С.В. О механизме фотохромного эффекта в тонких пленках AgCl - CuCl // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 6. С. 131 - 136.
11. Волл В.А., Струц А.В. Ансамбли полупроводниковых микрокристаллов в пористых стеклах // Оптика и спектроскопия (в печати).
12. Резников В.А., Картужанский А.Л. Электрический разряд в системе микрокристаллов AgHal // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 15. С. 45 - 48.
13. Резников В.А., Струц А.В. Фотоиндуцированная металлизация в соединениях типа AgI // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. № 2. С. 355 - 363.
14. Волл В.А., Струц А.В., Трофимов О.А. К вопросу о каталитической активности фотолитического серебряного центра в галогенидах серебра // ЖТФ (в печати).
15. Бармасов А.В., Резников В.А. Спектральные проявления структурных изменений в микрокристаллах AgI // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1989. № 3. С. 120.
16. Резников В.А., Струц А.В. Каталитическая активность фотолитического бинарного центра // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 12. С. 34 - 38.
17. Волл В.А. Спекание в одно- и многокомпонентных системах // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 14. С. 60 - 64.
18. Бармасов А.В., Волл В.А., Струц А.В. Фотолитические процессы в композиционных микрокристаллах CdS/AgI // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 2 (в печати).
19. Физика суперионных проводников / Под ред. Саламона М.Б. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
20. Волл В.А., Картужанский А.Л., Струц А.В. Структурный фазовый переход в AgBr // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 24. С. 6 - 11.
21. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Нойман Х. Особенности экситонного спектра в тонких пленках твердых растворов $Ag_xCu_{1-x}I$ // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 44 - 49.
22. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 366 с.
23. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Бармасов А.В., Резников В.А. О фотовосстановлении серебра из тиосульфатных комплексов // ЖНиПФиК. 1990. Т. 35. № 1. С. 63 - 67.
24. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. и др. Спектроскопия структурного фазового перехода и размерных эффектов в микрокристаллах галогенидов серебра // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. № 6. С. 1323 - 1327.
25. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику. М.: Наука, 1988. 368 с.