

## ДОКЛАДЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ФОТОХИМИИ СОДРУЖЕСТВА НЕЗАВИСИМЫХ ГОСУДАРСТВ

(6 - 8 октября 1992 г., Киев, Украина)

УДК 541.14

### ФОТОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ CdS/AgI

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

Санкт-Петербургский государственный университет  
199164 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Поступила в редакцию 12.11.92 г.

Рассмотрены спектральные особенности и фотолитические изменения образцов с композиционными микрокристаллами CdS/AgI. Проведен сравнительный анализ полос пропускания в спектрах поглощения и полос люминесценции, наблюдаемой в исследуемых образцах, а также известной для CdS и AgI. Сделано предположение, что разрешение спектральных особенностей, характерных для низкотемпературной люминесценции, связано с относительно высокой долей поверхностной энергии. Анализ полученных данных указывает на локализацию первичных актов фотолиза в областях структурных дефектов, создаваемых при синтезе. Обосновывается протекание фотоиндуцированной твердофазной реакции.

Фотографические микрокристаллы (МК) AgI можно рассматривать как системы типа субстрат-эпитакс, где эпитаксом будет поверхностный или объемный центр чувствительности, обладающий свойствами ионоселективного электрода [1]. Тем самым композиционные микрокристаллы (КМК), в которых эпитакс обладает большей ионной подвижностью по отношению к субстрату, могут служить модельными объектами при исследовании начальных стадий фотолиза. При спектральных исследованиях начальных стадий фотолиза наиболее удобны полиморфные прямозонные полупроводники, так как в них структурные изменения, предваряющие формирование фазы металла [1, 2], прослеживаются по характерным экситонным спектрам. Из известных соединений наиболее предпочтительны AgI, CuI и CdS, что определяется подобием физико-химических свойств и фотографической эффективностью легирования AgI элементами, составляющими эти соединения. В соответствии с величиной катионной подвижности в качестве субстрата следует использовать CuI, CdS или  $\beta$ -AgI и тогда эпитаксами будут  $\gamma$ -AgI,  $Ag_{1-x}Cu_xI$  или  $\alpha$ -CuI. Отличие указанных систем в том, что в случае CdS-субстрат образование твердого раствора (ТР) возможно лишь в узкой области на фазовой границе, в то время как иодокупрат серебра может образовываться непосредственно при синтезе и существует в широком диапазоне концентраций по составляющим катионной подсистемы [3]. В настоящей работе рассматриваются спектры

КМК CdS/AgI, синтезированных в матрице пористого стекла (ПС) со средним размером пор 20 нм и в тонкопленочной желатиновой матрице на оптически прозрачной подложке.

Кристаллизацию в ПС осуществляли последовательно осаждением МК AgI, травлением матрицы в водном растворе KI и осаждением МК CdS при взаимодействии водных растворов  $CdI_2$  и  $Na_2S$  [4, 5]. В желатиновой матрице КМК синтезировали осаждением МК Со и последующим осаждением на них как на затравочных центрах МК Ag [5].

Спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрофотометре Specord-UV-VIS при 290 К. Спектры послесвечения записывали на установках с базовым спектрометром ДФС-12 и МДР-23 при 80 К. Возбуждение осуществляли излучением лазера на  $N_2$  ( $\lambda = 337$  нм) с длительностью импульса 3 - 4 нс. Спектры люминесценции записывали при 290 К и непрерывном возбуждении на спектрофлюориметре Hitachi-850.

При последовательных записях образцов ПС на бесструктурном крае поглощения CdS наблюдаются полосы пропускания. Хотя для каждой отдельной записи набор полос пропускания индивидуален, в целом результаты повторяются. Интенсивность указанных полос не превосходит уровня поглощения ступени в области 420 - 435 нм, связываемой с поглощением эпитаксов AgI [4] (рис. 1).

При мощности возбуждения 1 кВт/см<sup>2</sup> спектр послесвечения на момент тушения лазерного им-



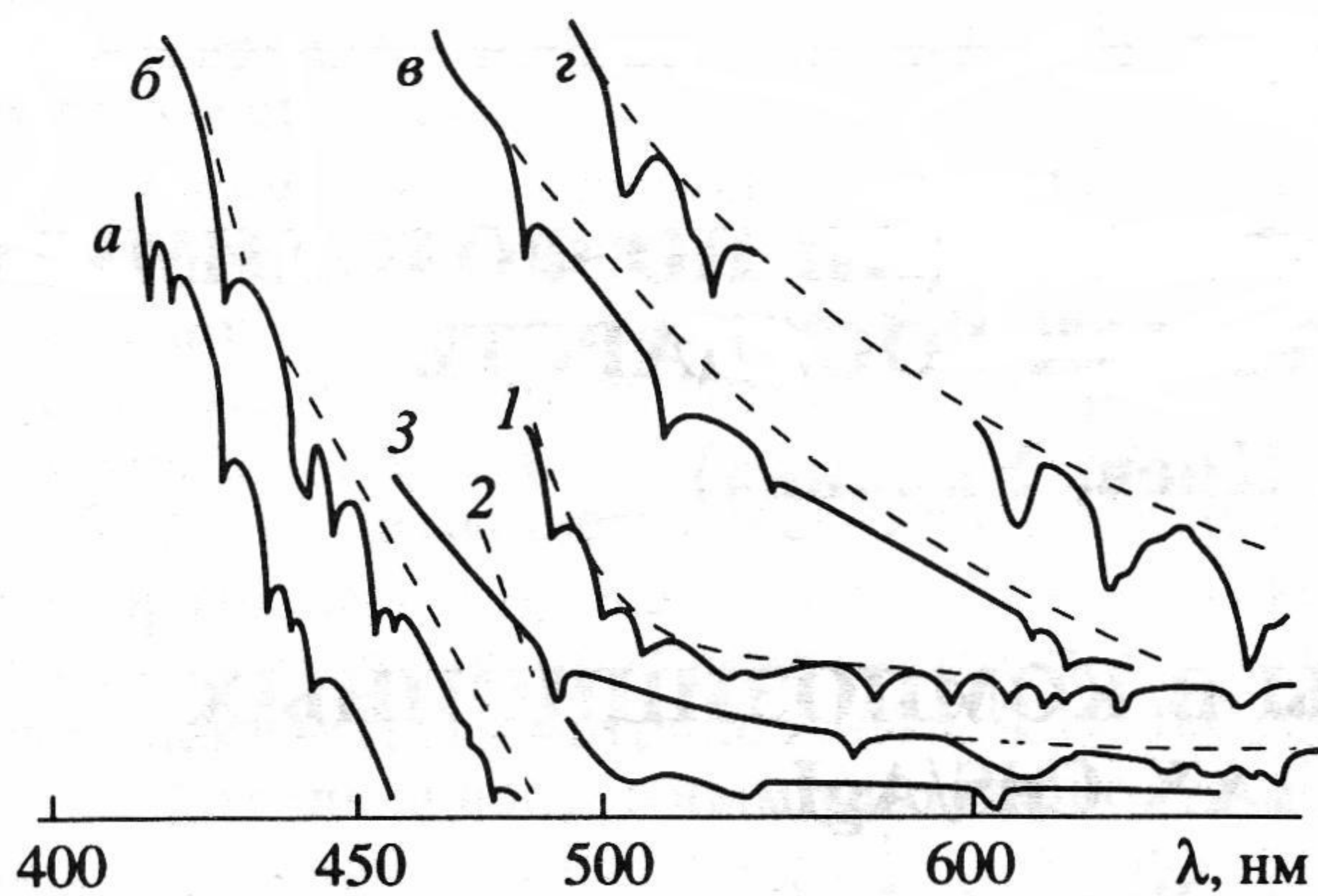


Рис. 1. Участки спектров поглощения КМК CdS/AgI в ПС при 290 К (а - г) и МК CdS в желатине (1 - 3), на которых разрешены серии полос пропускания.

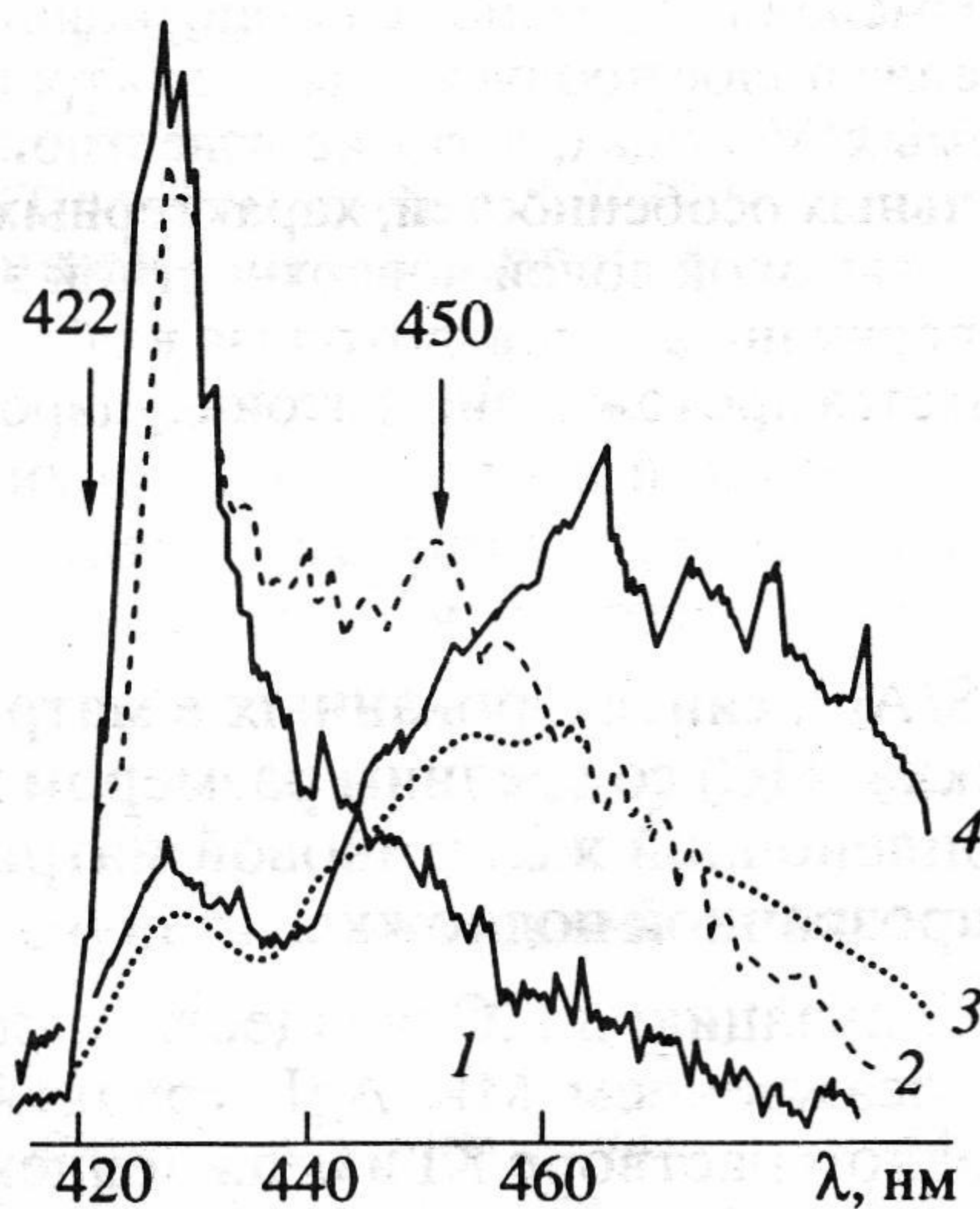


Рис. 2. Спектр послесвечения при 80 К КМК CdS/AgI в ПС.  $\lambda = 337$  нм,  $\tau = 0$  (1), 5 (2), 10 (3), 20 нс (4).

пульса ( $\tau = 0$ ) содержит относительно слабую полосу 422.1 нм и более интенсивные полосы испускания с максимумами 425.3; 427.8; 428.6 нм (рис. 2, кривая 1). За последующие 5 нс интенсивность указанных полос падает, и доминирует полоса испускания с максимумом 427 нм, а также разгорается широкая структурированная полоса с максимумом 450 нм (кривая 2). В течение последующих 5 нс происходят полное тушение узких коротковолновых полос, частичное тушение широкой полосы при смещении ее максимума до 460 нм, а также разгорание другой широкой полосы с максимумом 430 нм (кривая 3). В дальнейшем наблюдается незначительное разгорание обеих широких полос испускания при батохромном смещении их максимумов до 5 нм. Время спада интенсивности широкополосной люминесценции около 40 нс. При увеличении мощности возбуждения на момент  $\tau = 0$  доминирует полоса испускания с максимумом 421 - 423 нм на фоне широкой

полосы с максимумом 410 - 425 нм, где более точное энергетическое положение максимумов зависит от возбуждаемого участка образца ПС. За последующие 5 - 7 нс максимумы этих полос смещаются до 427 и 430 нм соответственно. Уровень мощности возбуждения 100 - 150 кВт/см<sup>2</sup> является пороговым, при котором уже на  $\tau = 0$  узкая полоса с максимумом 427 нм расположена на фоне более интенсивной широкой полосы испускания с максимумом 430 - 435 нм [4].

Указанные полосы характерны для экситонной и примесной люминесценции  $\beta$ - и  $\gamma$ -AgI [6, 7], где полоса с максимумом 410 - 435 нм отнесена к люминесценции малоатомных комплексов  $Ag_n$  [8]. Эти данные позволили связать степень поглощения в области 420 - 435 нм с эпитаксиальным AgI [4], а его структуру на CdS до облучения определить как  $\beta$ -модификацию. Перераспределение интенсивностей полос люминесценции указывает на фотоиндуцированную генерацию дефектов Френкеля, приводящую к локальному или общему изменению структуры AgI [4, 8], что совпадает с фотогенерированием  $\gamma$ -фазы в монокристаллах  $\beta$ -AgI [9].

Спектр люминесценции при непрерывном возбуждении (290 К) квантами с энергией 3.6 - 3.7 эВ состоит из широкой полосы с максимумами 440 - 445 и 500 нм. Эта полоса слабоструктурирована при возбуждении квантами с энергией 2.8 - 3.0 эВ. Подобный спектр характерен для люминесценции собственных структурных дефектов AgHal [10]; в частности, полоса испускания с максимумом 500 нм приписывается излучательному переходу на энергетический уровень бинарного серебряного центра [1, 10].

В [8] была рассмотрена модель последовательных фотоиндуцированных изменений структуры эпитаксиального AgI при пороговых мощностях возбуждающих импульсов когда, согласно спектральным данным, происходит одновременный (с точностью до 4 нс) электронный переход на  $s$ -уровень  $Ag_n$  и  $\beta$ -уровень  $I^0$ , причем структурные изменения обратимы за время, не превышающее 0.01 с (промежуток между импульсами света). Эта модель включает освобождение верхнего расщепленного  $d$ -уровня в большинстве регулярных  $Ag^+$ , смещение ионов в тетраэдрические позиции, кулоновский захват электронов от половины  $\Gamma$  на обобщенный  $d$ -уровень пары  $Ag^{++}$  с образованием регулярных центров  $2Ag^+I^0$ ,  $d$ - $s$ -гибридизацию в этих центрах опосредованно через  $p$ -уровень  $I^0$  и последующее формирование сетки  $Ag_n$  с расположенными в ее ячейках парами  $I^0$ . Один из подтверждающих эту модель факторов - отсутствие полосы испускания с максимумом 450 - 460 нм при больших уровнях накачки, что отвечает отсутствию катионных вакансий  $N_{Ag}^-$ , связываемых с этой полосой [1, 4]. В рамках этой модели периферийные  $I^0$  не образуют парных иодных центров



и, так как сродство к электрону у  $I^0$  в 2.3 раза больше, чем у  $S^-$ , могут коллективизировать электрон с  $S^-$ , что может быть причиной стабильности химического состава эпитакса и обратимости фотолитического процесса наряду с регалогенированием  $Ag_n$ .

Разгорание полосы испускания с максимумом 410 - 430 нм по мере тушения экситонных полос при средних и малых уровнях возбуждения указывает на то, что формирование  $Ag_n$  может происходить через возбуждение центров  $V_{Ag}^- I^0$ . Такой вариант не противоречит предложенной в [8] модели процесса, но предполагает, что время жизни спектра  $2Ag^+$  не меньше 10 нс. Аппроксимируя эту ситуацию на единичное число поглощенных квантов в пересчете на один МК AgI, а также учитывая то, что разгорание полосы 490 - 510 нм происходит при непрерывном возбуждении [1, 10], правомерно допустить, что для генерирования бинарного серебряного центра в  $\beta$ -AgI необходимо не менее двух фотоактивных квантов.

Доводы в пользу существования относительно стабильных центров  $Ag_2^+ I^0$  в структуре эпитаксов AgI позволяют дать интерпретацию полос пропускания (рис. 1), основывающуюся на фотовозбуждении этих центров, их последующей диссоциации и излучательной рекомбинации фотоэлектронов с соответствующими точечными центрами как продуктами диссоциации.

Длины волн максимумов узких полос или резкого длинноволнового края широких полос пропускания с точностью до 0.3 нм в области 400 - 500 нм и 0.5 в красной области спектра совпадают с длинами волн максимумов полос низкотемпературной экситонной и примесной люминесценции AgI и CdS [6, 7, 11]. Если рассматривать полосы пропускания как результат высвечивания, то причиной соответствия этих полос низкотемпературной люминесценции в случае AgI может быть только воздействие субстрата, которое проявляется уже как разрешение спектральных особенностей AgI лишь после осаждения CdS [4]. Действительно, величины постоянных решетки CdS на 10% меньше аналогичных в  $\beta$ -AgI, что в случае образования КМК равноценно плоскостному сжатию и по результату воздействия на маломерные эпитаксы AgI может совпадать с термическим сжатием. Влияние подложки на физико-химические свойства МК AgI показано в [12, 13].

В центре  $Ag_2^+ I^0$  s-электрон молекулы серебра смещен к центросимметричному  $I^0$ . Фотоионизация центра приведет к смещению  $I^0$  от серебряной молекулы и к кулоновскому захвату последней электрона от близлежащего регулярного  $I^-$ . Следующий поглощенный квант с той же энергией также приведет к ионизации вновь образованного центра  $Ag_2^+ I^0$ , но уже имеющего с противополо-

ложной стороны  $I^0$ . В зависимости от временного промежутка между последовательными актами возбуждение-рекомбинация, а также от энергии возбуждающих квантов центры  $I^0$  могут находиться в разных энергетических положениях. Так, вторично генерируемые световые кванты могут резонансно поглощаться центрами  $I^-$ , находящимися в возбужденном состоянии, т.е. до момента образования ковалентной связи. Время жизни центра  $Ag_2^{++}$  в окружении пары  $I^0$  должно быть сопоставимо с временем жизни центра  $2Ag^+$  [4, 8] и, так как времена смещения ионов в пределах одной кристаллической ячейки не превышают  $10^{-12}$  с [14],  $I^0$  может рассматриваться как дырка, связанная с тем или иным структурным дефектом. В AgHal времена жизни центров в возбужденном состоянии оцениваются в пределах  $10^{-6}$  -  $10^{-3}$  с [14] и при некотором минимальном уровне внешнего возбуждения возможно резонансное возбуждение центров, генерируемых при диссоциации  $Ag_2^{++}$ , в основной массе МК AgI. При резонансном возбуждении центра  $Ag_2^+ I^0$  колебательная энергия, передаваемая на молекулу  $Ag_2^{++}$ , может оказаться недостаточной для ее быстрой диссоциации и тогда процесс возбуждение-рекомбинация перейдет в циклический на время облучения. В этом случае полоса пропускания должна быть зеркально симметрична соответствующей полосе люминесценции. В контексте сказанного бесструктурные широкие полосы могут быть связаны как с центрами, имеющими близкие энергетические уровни, так и с теми центрами, энергетическое положение которых находится ниже по шкале энергий по отношению к энергии зондирующих квантов.

В рамках изложенного единого механизма формирования полос пропускания их интенсивность может меняться от фонового уровня, когда излучательная рекомбинация происходит на относительно небольшое число однотипных центров, до уровня, соизмеримого с поглощением эпитаксиального AgI, т.е. когда в основной массе МК AgI фотолитический процесс осуществляется синхронно. При плотности возбуждения  $10^{14}$  кв/см<sup>2</sup>, исходя из интенсивности полос пропускания по отношению к уровню поглощения в спектральной области 400 - 550 нм, квантовый выход люминесценции находится в пределах 0.1 - 1.0%. В пересчете на отдельный КМК плотность возбуждения недостаточна для прохождения рассмотренного выше процесса формирования полос пропускания. Здесь целесообразно привести более подробное обоснование этого фактора.

Уровень поглощения в указанной спектральной области сопоставим с уровнем поглощения эмульсионных МК CdS в слое толщиной 5 - 10 мкм (рис. 1), что позволяет перевести рассмотрение из объемной плотности распределения КМК в плос-



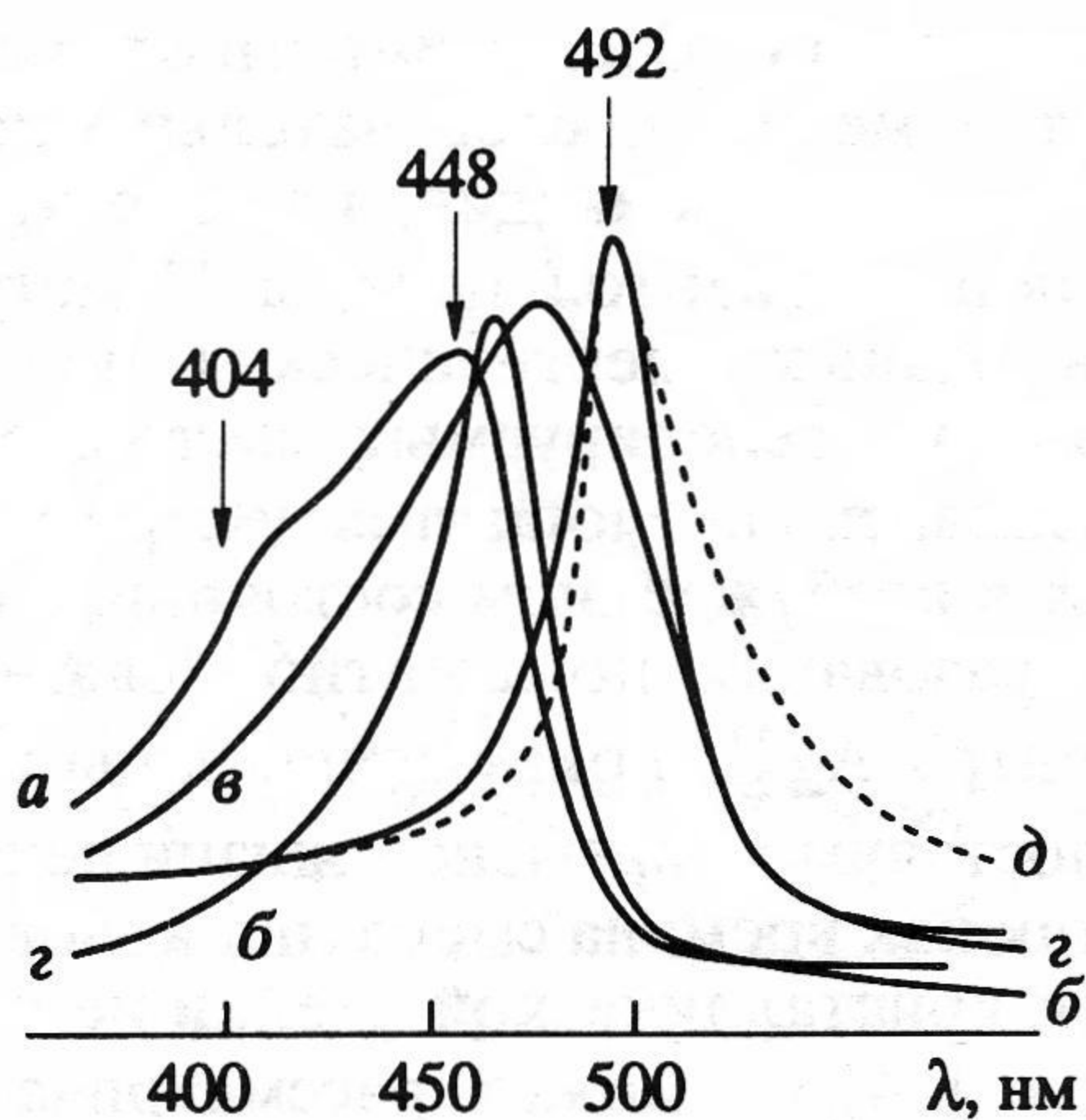


Рис. 3. Разностные спектры поглощения при 290 К МК CdS в желатине со средним размером МК 10 - 12 (а), 20 - 25 (б), 40 - 45 (в), 60 - 70 нм (г) в ПС со средним размером пор 20 нм (д).

костную. Исходя из величины коэффициента поглощения CdS [11], толщину сопоставляемого с ПС поликристаллического слоя CdS можно оценить в пределах 0.03 - 0.1 мкм. Правомерность такой оценки, в частности, вытекает из факта регистрации коротковолновых полос пропускания. В предположении, что средний размер МК CdS-субстрат не превышает среднего размера пор в матрице ПС, плотность КМК в тонком поглощающем слое может быть оценена в пределах  $10^{13}$  -  $10^{14}$  на  $\text{см}^2$ , т.е. на один КМК приходится не более 10 фотоактивных квантов в секунду. Полученное противоречие может быть устранено лишь при допущении локализации возбуждения КМК в его узкой области, а также того, что реальная поверхность субстрата больше не менее чем на два порядка величины. Большая площадь поверхности субстрата вполне реальна и может быть обеспечена объединением МК CdS в поликристаллическую структуру в виде кораллового агрегата с объемной фрактальной размерностью 2.5 [15]. Средний размер поликристаллических ансамблей CdS в ПС не превышает 1 мкм (наблюдаемость в оптический микроскоп и высокий уровень светорассеяния), что позволяет в рамках рассмотренной модели процесса оценить размеры области локализации возбуждения как слой толщиной 1 нм с размером сторон в пределах 10 нм. Такая оценка совпадает с предполагаемыми размерами эпитаксов AgI [4].

В то же время часть полос пропускания, преимущественно длинноволновых по отношению к спектральной области поглощения бинарного серебряного центра, может быть связана с переизлучательными процессами в CdS, на что указывают аналогичного рода полосы пропускания в спектрах поглощения эмульсионных МК CdS (рис. 1). Для подтверждения соответствия части полос пропус-

кания в спектре КМК люминесценции CdS целесообразно рассмотреть спектры эмульсионных МК.

В одной полости желатиновой матрицы со средним размером 0.1 - 0.15 мкм [5] может сформироваться несколько МК CdS, контактирующих или нет между собой. Посредством изменения технологических параметров средний размер МК может варьироваться от 10 - 12 до 60 - 70 нм, что спектрально наблюдается по коротковолновому смещению точки перегиба на длинноволновом крае поглощения по мере уменьшения среднего размера МК.

На рис. 3 представлены разностные спектры поглощения (в канал сравнения помещался образец с меньшей средней плотностью МК в несущем слое), имеющие максимумы 448, 460, 470 и 492 нм (кривые а, б, в, г соответственно). Спектры соответствуют образцам, в которых средний размер МК увеличивается с 10 - 12 до 60 - 70 нм. Полуширина полос поглощения на рис. 3 отражает разброс размеров МК. Пунктирная кривая д отвечает разностному спектру МК CdS в ПС со средним размером пор 20 нм, которые были получены по аналогичной технологии. Условия синтеза предполагают сверхстехиометрию состава МК по Cd, что проявляется в виде широких плазмонных полос поглощения в области 400 - 450 нм и резонансными им полосами в спектрах люминесценции при импульсном возбуждении.

В спектре поглощения МК CdS в ПС (кривая д на рис. 3) точка перегиба совпадает с точкой перегиба в спектре эмульсионных МК со средним размером 60 - 70 нм. В то же время максимумы плазмонных полос в этих образцах не совпадают (430 - 440 нм для эмульсионных МК и 450 - 455 нм для МК в ПС). По условиям синтеза концентрация Cd в обоих случаях не должна существенно отличаться, и тогда батохромное смещение максимума плазмонной полосы в спектре МК в ПС указывает на то, что в ПС ансамбли CdS имеют размер более 70 нм. Сопоставляя средние размеры эмульсионных МК и энергетические положения плазмонных полос, можно дать оценку среднего размера ансамблей CdS в ПС как 90 - 100 нм, что совпадает со сделанной ранее оценкой поликристаллов CdS-субстрат.

Сопоставление наклона кривых спектров поглощения в области 500 - 700 нм указывает на относительно большую степень структурного разупорядочения МК CdS в ПС, т.е. влияние матрицы ПС на структуру МК больше по сравнению с влиянием, вносимым отклонением от стехиометрии, что совпадает с аналогичным выводом в [4, 13]. Большой наклон кривой спектра поглощения КМК в той же спектральной области в сравнении со спектром поглощения МК CdS в ПС может быть объяснен большим числом центров кристаллизации, т.е. когда увеличиваются число межфазных границ и, как следствие, концентрация точечных дефектов. Энергетическое положение



плазмонного максимума в спектре поглощения КМК дать затруднительно вследствие его составного характера, однако оно более отвечает энергетическому положению максимума плазмонной полосы в спектре эмульсионных МК CdS со средним размером 10 - 12 нм. Тем самым в отличие от ансамблей CdS в ПС, где резонансное возбуждение поверхностных плазмонов носит коллективный характер, в поликристаллических ансамблях CdS-субстрат плазмонные колебания локализованы рамками одного МК. Причиной столь существенного отличия является концентрирование электронной плотности в области фазовых границ с относительно большим искажением кристаллического потенциала [8]. Если ансамбли CdS в ПС представляют собой систему контактирующих между собой МК, то равномерность распределения электронной плотности тем больше, чем меньше площадь контактирования. В КМК областью с наибольшим искажением кристаллического потенциала следует считать границу субстрат-эпитакс, т.е. если площадь контакта между соседними МК CdS-субстрат точечная в сравнении с площадью границы CdS-AgI, то распределение электронной плотности становится резко неоднородным.

В образцах с МК CdS полосы пропускания статистически чаще наблюдаются в первоначальных записях спектров, что в соответствии с рассматриваемой моделью процесса их генерации может быть связано с фотогенерированием термически устойчивых точечных дефектов на границах контактирования. Из сказанного выше следует, что разрешение при 290 К полос с энергетическим положением максимумов, характерным для низкотемпературной люминесценции, может быть следствием относительно большого вклада поверхностной энергии в потенциальную энергию МК. Прямым следствием рассматриваемой модели генерации полос пропускания и увеличения ширины запрещенной зоны в результате лапласовского сжатия могут быть полосы в спектральной области 450 - 480 нм. Подобные полосы действительно наблюдаются (например, полоса с максимумом 465.8 нм в спектрах с точкой перегиба в области 460 нм), однако интерпретация этих полос неоднозначна из-за возможного присутствия в образцах иода или Cd<sub>n</sub>.

В спектре люминесценции эмульсионных МК CdS со средним размером 10 - 12 нм (290 К) при непрерывном возбуждении квантами с энергией 3.68 эВ при мощности возбуждения 10<sup>15</sup> кв/см<sup>2</sup> доминирует полоса с максимумом 495.6 нм. При возбуждении светом с энергией квантов 3.6 эВ наблюдаются батохромное смещение полосы испусканий и ее уширение. Эта полоса структурирована и имеет максимумы 503; 504.5; 508 и 511 нм. При уменьшении энергии возбуждающих квантов до 3.49 эВ происходят дальнейший батохромный сдвиг и уширение полосы, на которой разре-

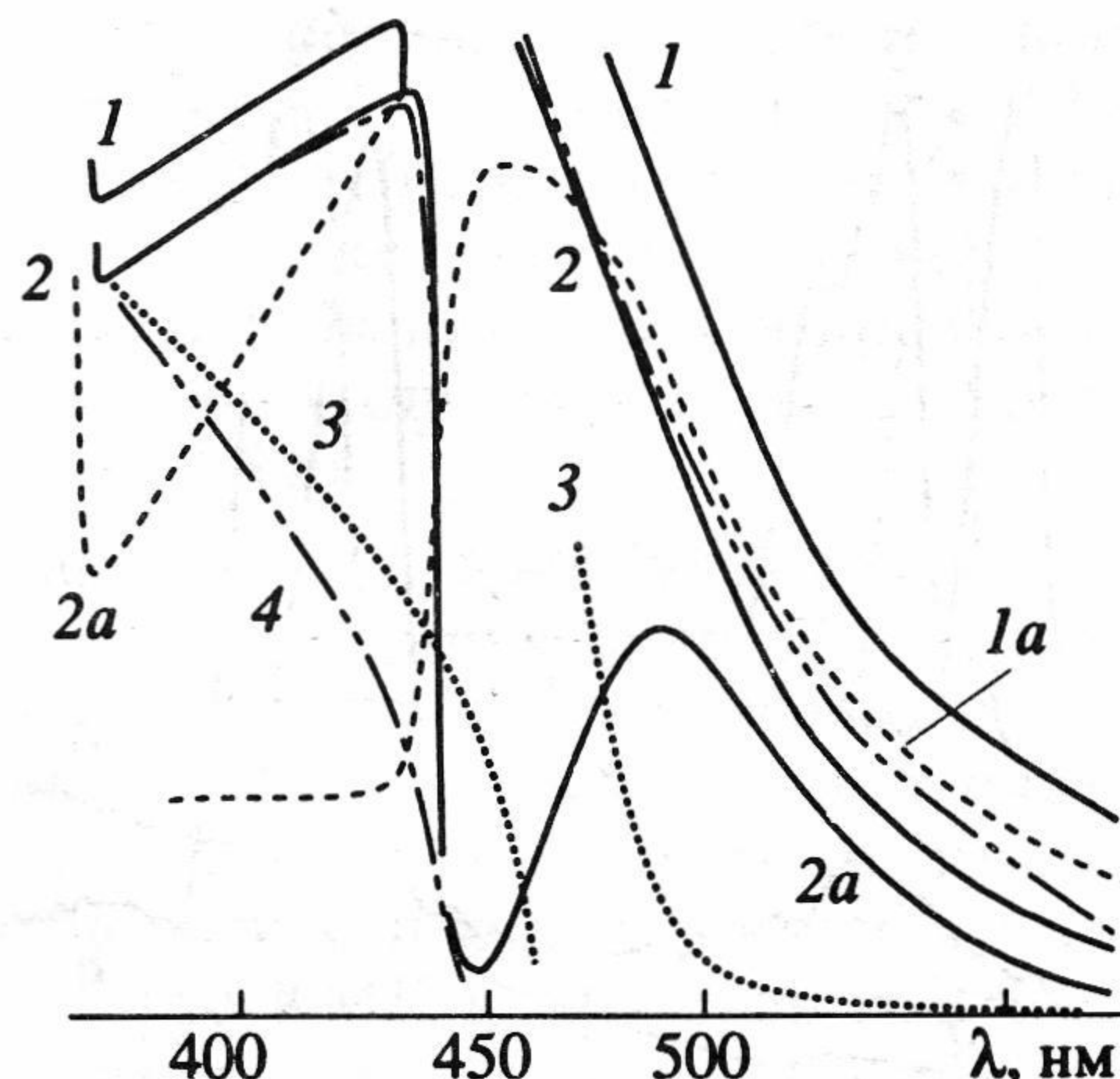


Рис. 4. Спектры поглощения КМК CdS/AgI в желатине при 290 К: 1 - после осаждения МК AgI в слое с МК CdS, 2 - через несколько месяцев после осаждения AgI, 1a и 2a - разностные спектры, соответствующие 1 и 2, 3 - спектр исходных образцов с МК CdS, 4 - спектр КМК в ПС со средним размером пор 20 нм. Кривые 1 - 4 разбиты на два участка.

шены максимумы 516.5; 517.5; 523; 527 и 531 нм (вставка на рис. 5, кривые 1 - 3 соответственно). Наблюдаемая люминесценция характерна для собственных примесных центров в CdS [11], а энергетические положения большинства максимумов полос люминесценции совпадают с точностью до 0.3 - 0.4 нм с энергетическим положением ряда полос пропускания (рис. 1). Следовательно, предполагаемый механизм формирования полос пропускания распространяем и на поликристаллические ансамбли CdS.

Основной вывод, который следует из рассмотрения спектров обоих типов образцов, состоит в том, что первичные акты фотолиза разыгрываются в области фазовых границ с относительно большой концентрацией точечных структурных дефектов. Более определенно этот же вывод делается из приводимого ниже анализа спектров эмульсионных КМК CdS/AgI.

Образцы с эмульсионными МК CdS со средним размером 10 - 12 нм прозрачны и имеют желтоватую окраску. Образцы с эмульсионными МК AgI со средним размером 25 - 30 нм также прозрачны и слегка окрашены. После осаждения МК AgI в образцах с МК CdS наблюдается изменение окраски образцов на светло-коричневую, что указывает на химическое взаимодействие CdS и AgI и отличается от ситуации в ПС.

На рис. 4 представлен спектр поглощения (290 К) эмульсионных МК CdS/AgI, записанный после осаждения AgI (кривая 1) и через несколько месяцев (кривая 2). Для сравнения представлены спектр исходных МК CdS (кривая 3), а также спектр CdS/AgI в ПС (кривая 4). Кривые 1a и 2a отвечают разностным спектрам, изображенным кривыми 1 и 2.



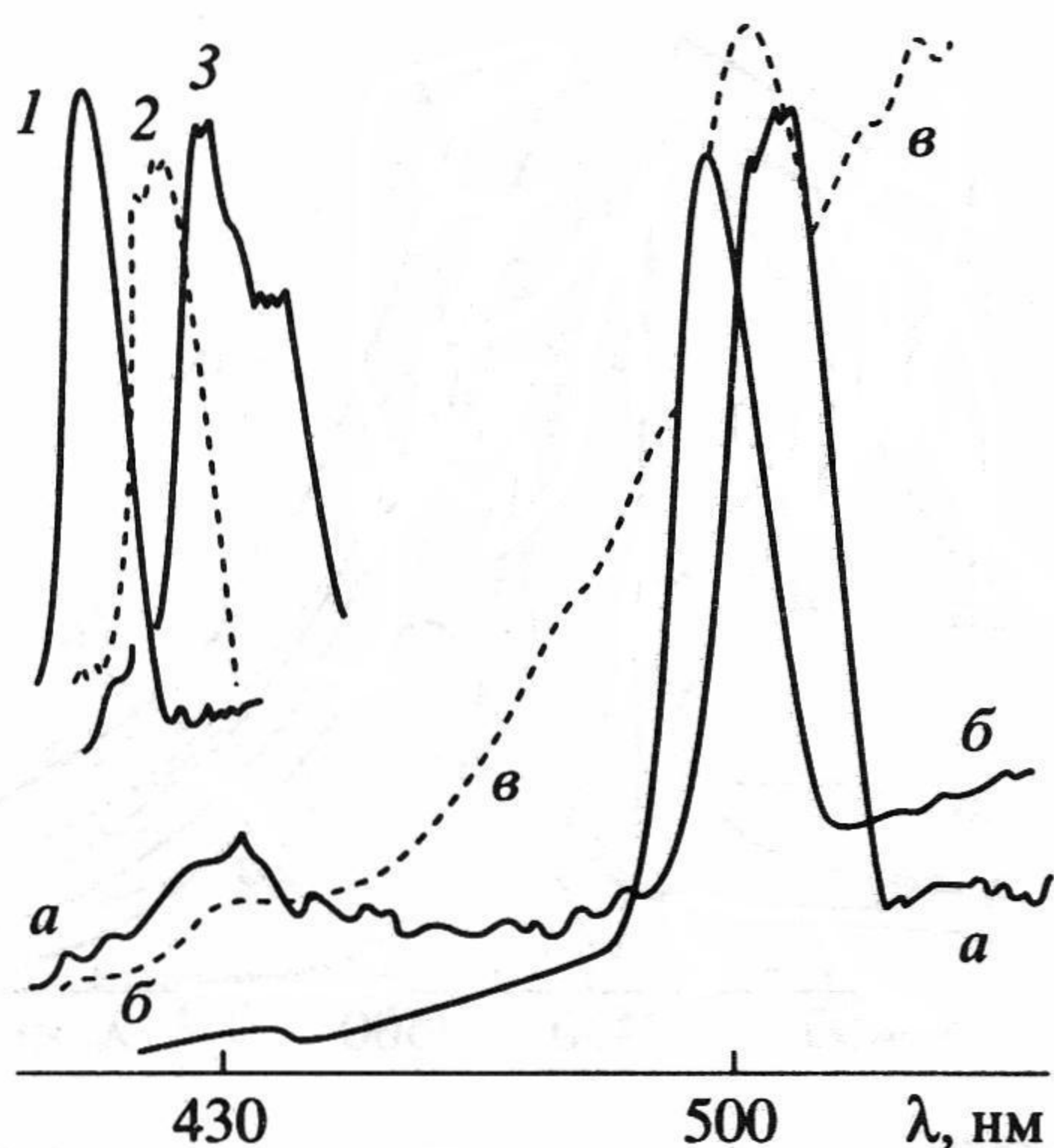


Рис. 5. Спектр люминесценции при 290 К КМК CdS/AgI в желатине; непрерывное возбуждение ( $\lambda = 337$  нм): *a* – после осаждения AgI в слое с МК CdS, *б* – через несколько месяцев после осаждения AgI, *в* – то же, но при в 10 раз большей мощности возбуждения; 1 - 3 – спектр люминесценции исходных МК CdS.  $\lambda_0 = 332$  (1), 340 (2), 350 нм (3).

Энергетическое положение экситонного максимума AgI после осаждения (424.3 нм) соответствует структуре 2H-политипа. Со временем этот максимум смещается до 427.2 - 428 нм, что отвечает  $\gamma$ -AgI [2]. В разностном спектре после осаждения имеется максимум 448 нм (кривая 1*a*), совпадающий с максимумом в разностном спектре поглощения МК CdS (рис. 3, кривая *a*), но наклон длинноволнового плеча кривой 1*a* больше. Со временем этот максимум смещается до 484 - 486 нм (кривая 2*a*) и его энергетическое положение становится характерным для CdS при низких температурах. Кроме того, со временем наблюдается уменьшение поглощения в спектральной области 450 - 700 нм. В отличие от спектров МК CdS или AgI в желатиновой матрице и спектров КМК в ПС спектр поглощения эмульсионных КМК содержит полосу с максимумом 360 нм, усиливающуюся по мере облучения образцов. В спектрах соединений AgHal эта полоса связывается с минимальными по размерам устойчивыми центрами  $Ag_n$  [8, 15].

Спектр люминесценции, записанный при 290 К и непрерывном возбуждении светом с энергией квантов 3.63 эВ, содержит относительно слабую широкую полосу с максимумом около 430 нм и более интенсивную полосу с максимумом 495.4 нм, совпадающую с аналогичной полосой в спектре исходных образцов с МК CdS (рис. 5, кривая *a*). Спектр возбуждения на полосе 495.4 нм состоит из полосы с максимумом 332 нм. В дальнейшем происходит модификация спектра люминесценции. Он содержит относительно интенсивные полосы с максимумами 404.5 и 434 нм с длинноволновым плечом, на котором разрешается се-

рия максимумов: 455; 461; 466; 472; 477.5; 490 и 570 - 580 нм, где точное энергетическое положение последнего зависит от энергии возбуждающих квантов. В этом случае спектр возбуждения для всей спектральной области люминесценции представляет собой широкую полосу с максимумом 302 нм и менее интенсивным максимумом 355 нм. В последующей модификации спектр люминесценции состоит из полосы с максимумом 500 нм, батохромно смещающейся с увеличением мощности возбуждения (рис. 5, кривая *б*). Кроме того, по мере облучения в спектре люминесценции возрастает фон в спектральной области 460 - 490 нм, а также разгорается полоса 520 - 620 нм с доминирующим максимумом 548 нм (рис. 5, кривая *в*). Спектр возбуждения также модифицируется в относительно узкую полосу с максимумом 340 нм, а в отдельных образцах – дополнительно к ней и в относительно слабую полосу с максимумом 310 нм. В конечном варианте спектр люминесценции состоит из широкой интенсивной полосы с максимумом 440 - 441 нм, на длинноволновом плече которой имеется полоса с максимумом 500 нм. Подобный вариант спектра люминесценции характерен для МК AgHal, в частности, для эмульсионных МК  $\gamma$ -AgI [4, 10].

Как и изменение окраски образцов после осаждения МК AgI, модификация спектров указывает на изменение в структуре эмульсионных КМК, что может быть связано с прохождением твердофазной реакции, в частности фотоиндуцированной. Сравнительный анализ спектров позволяет дать следующую картину происходящего процесса.

Осаждение AgI приводит к уменьшению поверхностной энергии в МК CdS (батохромное смещение длинноволнового края поглощения). При осаждении из водного раствора К на затравочных центрах кристаллизации, когда концентрация иода преобладает по отношению к концентрации серебра, в зоне кристаллизации происходит синтез  $\beta$ -AgI, т.е. нет условий для формирования фазы  $Ag_n$  [16]. Тем самым полоса люминесценции 420 - 440 нм (рис. 5, кривая *a*) относится к  $Cd_n$ , а спектральные особенности AgI в люминесценции не выявлены. Уже эти данные указывают на взаимодействие AgI с CdS, т.е. происходит образование КМК. Тушение зеленой люминесценции CdS с началом прохождения твердофазной химической реакции соответствует разрушению точечных центров рекомбинации в приповерхностной области CdS. Тушение полосы 420 - 440 нм и разгорание полосы с максимумом 404 нм, совпадающим с максимумом на коротковолновом плече в разностном спектре поглощения (рис. 3), отвечают разрушению коллективного процесса в ансамбле частиц, т.е. разрушению точечных центров на контактных границах. Следовательно, центры зеленой люминесценции локализованы в областях контактных границ между МК CdS.

Уменьшение поверхностной энергии в МК CdS будет сопровождаться диффузией межзель-



ного сверхстехиометрического Cd к поверхности [12]. Этот фактор, а также несоответствие постоянных решетки CdS и AgI будут причиной концентрации точечных структурных дефектов в области фазовой границы CdS–AgI, а следовательно, и большого числа  $V_{Ag}^-$  (серия полос синей люминесценции, а также относительно высокий уровень поглощения в соответствующей области спектра). Имеющиеся данные не позволяют однозначно утверждать, что имеет место темновое твердофазное взаимодействие, в то время как фотоиндуцирование этого процесса следует из фотоиндуцированного травления кристаллов CdS в водном растворе KI · AgI [17]. В условиях облучения (например, при записи спектров) происходит генерация  $Ag^{++}$  в области концентрации точечных структурных дефектов [15], и тогда образование химической связи Ag–S, а следовательно, и Cd–I, становится весьма вероятным. Подобный процесс приведет к дальнейшему увеличению концентрации  $V_{Ag}^-$  вдоль границы с CdS, а также к росту концентрации Ag в структуре AgI, что в случае относительно небольших размеров МК AgI будет сопровождаться изменением их структуры на  $\gamma$ -модификацию [2]. В частично разупорядоченной решетке  $\gamma$ -AgI диффузия межузельного  $Ag^+$  направлена в область ТР [18, 19], т.е. полоса поглощения 360 нм также связана с центрами, расположенными в области ТР. Участие именно межузельного Cd в формировании ТР прослеживается по уменьшению наклона кривой спектра поглощения в области 400 - 430 нм, уменьшению поглощения в длинноволновой области спектра, а также тушению плазмонных полос люминесценции 420 - 440 и 404 нм. В этой связи полоса люминесценции с максимумом 435 нм может быть приписана комплексам  $Ag_n$  на границе ТР. Тушение плазмонных полос в спектрах люминесценции при усилении полосы 360 нм в спектре поглощения, а также разгорание люминесцентных полос, связываемых с  $V_{Ag}^-$  и молекулярно-серебряными центрами, может означать растворение части межузельного  $Ag^+$  в ТР и последующую стабилизацию всей структуры КМК. Тем самым спектры люминесценции соответствуют примесным центрам, локализованным в области межфазных границ.

Отношение уровня поглощения МК AgI, эпитаксированных на эмульсионных МК CdS, в экситонной области спектра (410 - 420 нм) к уровню поглощения МК  $\beta$ -AgI со средним размером 25 - 30 нм (этот размер является минимальным для существования AgI в  $\beta$ -модификации [13]), выращенных в аналогичной матрице по той же технологии [5], составляет 4.6. Это соотношение позволяет оценить среднюю толщину эпитаксов AgI в пределах 6 нм, что отвечает сохранению оптической прозрачности образцов после осаждения AgI, а также изменению структуры эпитакса. Отношение уровня поглощения в спектральной области 540 - 560 нм

после эпитаксирования AgI (собственное поглощение МК  $\beta$ -AgI в этой области близко к фоновому уровню [4, 10]) к уровню наведенного поглощения в той же области на конечной стадии формирования ТР находится в пределах 2 - 2.5. Из приведенных оценок следует, что толщина ТР – около 2.5 нм.

Максимумы полос возбуждения на заключительной стадии формирования ТР (310 и 340 нм) совпадают с областью резонансного возбуждения межузельного  $Ag^+$  и поверхностных плазмонов в  $\gamma$ -AgI [10]. В этой связи можно допустить, что искажение однородности кристаллического потенциала в структуре КМК на фазовой границе AgI–ТР больше, чем на фазовой границе ТР–CdS. Толщина слоя ТР–AgI соизмерима с размером МК CdS, что предполагает взаимовлияние структур субстрата и эпитакса опосредованно через слой ТР [13]. В этом аспекте можно допустить, что на всех этапах формирования ТР МК CdS остаются в условиях всестороннего сжатия, величина которого лишь уменьшается после осаждения AgI и формирования ТР. Именно такой ситуации соответствуют энергетическое положение точки перегиба в спектре поглощения (рис. 4, кривая 2а), а также длительность процесса формирования ТР.

Таким образом, совокупность представленных данных и их анализ показывают, что фотоиндуцирование точечных структурных дефектов и последующее формирование термически устойчивых фотолитических центров происходят в областях МК с относительно большим искажением кристаллической структуры, в частности в области фазовой границы субстрат–эпитакс. Твердорастворная фаза с высокой концентрацией молекулярно-серебряных комплексов может рассматриваться как объемный центр фотографической чувствительности. По мере насыщения ТР Cd и Ag функции центра чувствительности будут переходить к AgI, причем роль слоя ТР в этих условиях будет состоять в стабилизации эпитакса на поверхности субстрата с существенно иной структурой кристаллической решетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кехва Т.Э., Картужанский А.Л., Резников В.А. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. Вып. 4. С. 628.
2. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Бармасов А.В., Резников В.А. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. Вып. 2. С. 332.
3. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Нойман Х. // Физика тв. тела. 1987. Т. 29. Вып. 1. С. 44.
4. Кехва Т.Э., Резников В.А., Картужанский А.Л. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. Вып. 5. С. 781.
5. Коржова Ю.В., Резников В.А., Крашенинников А.А., Плаченков Б.Т. // Тез. докл. Всесоюз. симп. "Фотохимические и фотофизические



- процессы в галогенидах серебра". Черноголовка, 1991. С. 17.
6. *Архангельская В.А., Феофилов П.П.* // Оптика и спектроскопия. 1957. Т. 11. Вып. 1. С. 107.
  7. *Лидер К.Ф., Новиков Б.В.* // Вестн. ЛГУ. 1963. № 10. Вып. 2. С. 45.
  8. *Резников В.А., Струц А.В.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. Вып. 2. С. 320.
  9. *Бармасов А.В., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Картужанский А.Л.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 16. С. 83.
  10. *Кехва Т.Э., Картужанский А.Л., Резников В.А.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Радиационные гетерогенные процессы". КемГУ. 1990. Т. 11. С. 47.
  11. Оптические свойства полупроводников / Под ред. Гавриленко В.И. и др. Киев: Наук. думка, 1987. 607 с.
  12. *Картужанский А.Л., Резников В.А.* // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1992. Т. 37. № 4. С. 257.
  13. *Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. Вып. 6. С. 1323.
  14. *Миллерс Д.К., Григорьева Л.Г., Котомин Е.А. и др.* // Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах и световодах из галогенидов серебра. Рига: Латв. ГУ, 1988. 70 с.
  15. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
  16. *Картужанский А.Л., Резников В.А., Кехва Т.Э.* // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1992. Т. 37. № 4. С. 263.
  17. *Резников В.А., Кехва Т.Э., Картужанский А.Л.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1485.
  18. *Бармасов А.В., Резников В.А.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 1. С. 41.
  19. *Картужанский А.Л., Кехва Т.Э., Плаченов Б.Т., Резников В.А.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 24. С. 14.