

В кн.: Шестая международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы» (Кемерово, Россия, 29 мая – 1 июня 1995), Тезисы докладов, часть 2, Кемерово, 1995.-С. 92-93.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ФОТОПРОЦЕССА В AgHal

В.А.Резников, А.В.Бармасов, В.Е.Холмогоров
Санкт-Петербургский государственный университет

Фоторекристаллизация в AgHal может быть описана в рамках механизма пар-жидкость-кристалл (ПЖК), при этом морфология новой фазы зависит от предыстории кристалла и спектрального состава воздействующего излучения. В частности, рост игл и нитей Ag из объема при облучении УФ-светом начинается с процесса аморфизации в области фокусирования фононных колебаний решетки или области с относительно большим искажением однородности кристаллического потенциала, в которую происходит сток носителей заряда. В случае восстановления AgHal непосредственно или через инжектирующий электрод, формирующийся в результате фазового разделения твердого раствора Ag в AgHal (например в эпитаксе с ОЦК-структурой, стабилизированной сверхстехиометрическим Ag из субстрата AgHal), ПЖК упрощается до механизма жидкость-кристалл при условии аморфизации матрицы в области фазовой границы (ФГ) с инжектирующим электродом. В то же время взаимовлияние структур субстрата и эпитакса, обладающего ионоселективными свойствами, предполагает диффузию Ag^+ к ФГ, что и приводит к аморфизации матрицы около ФГ. Так при фотооблучении AgCl в парах йода и формировании в нем нитевидного $Ag_{1+x}I$ имеется прямая взаимосвязь между ростом иглы Ag из фазы AgI, положительным потенциалом на игле, градиентом потенциала вдоль нитевидной структуры и направленной диффузией Ag^+ из AgCl к внутренней границе фазы AgI, что возможно лишь при аморфизации AgCl вокруг AgI.

На начальной стадии электронного восстановления AgHal увеличение объема вещества в виде образования нитей Ag характерно и для фотоиндуцированного роста нитевидных кристаллов (НК) основного состава, рассматриваемого как упорядоченная агрегация селективно возбужденных молекулярных центров $Ag_2^+Hal^0$ или $Ag_3^+Hal_2^-$ в цепочки молекулярных катионов, ковалентно связанных через Hal^0 . Так в элементарной ячейке ленточного НК состава AgI пары I_2^- расположены по центрам бипирамид Ag_6^{++} и при сверхстехиометрии в ОЦК структуре эпитакса элементарной

В кн.: Шестая международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы» (Кемерово, Россия, 29 мая – 1 июня 1995), Тезисы докладов, часть 2, Кемерово, 1995.-С. 92-93.

ячейкой $\text{Hal}^0 - \text{Ag}_6^{++} - \text{Hal}_2^- - \text{Hal}^0$. Такая структура может быть получена кулоновским и фотоиндуцированным перераспределением электронной плотности, где Ag_6 – составная часть катионной подсистемы, а Hal^0 расположены в регулярных узлах.

Наличие каталитического Ag -центра, аморфизированной матрицы вокруг него и градиента потенциала в объеме AgHal позволяют предположить градиентно-зонную рекристаллизацию (ГЗК) на Ag -центре, как на затравке, когда ее движение направлено в объем AgHal . Предполагаемая скорость ГЗК ($\leq 10^{-4}$ см/с) обеспечивает восстановление кристалла с размерами порядка 1 мкм за время менее 100 с. Модель электронного восстановления по ГЗК корректна в случае, если энергетический барьер для n-типа электропроводности в затравочном Ag -центре достаточно низкий. В качестве обоснования этого предположения для случая НК состава AgBr или Ag_2S можно отметить, что ковалентный радиус Br^0 равен 1,14 А, ионный радиус Ag^+ – 1,13 А, а в центрах чувствительности (ЦЧ) состава $\text{Ag}_{2+\chi}\text{S}$ имеются центры Ag^0S^- , в которых радиусы Ag^0 и S^- равны 1,44 А.

Фотоселективное восстановление кристаллов AgI в области искусственного ЦЧ с аморфизированной зоной вокруг него подтверждается ростом пучка поверхностноокисленных ленточных или цилиндрических нитей Ag из ЦЧ.

В рамках концепции единства всех стадий фотопроецесса в AgHal роль химического созревания заключается не только в образовании ЦЧ, но и в концентрировании Ag^+ на ФГ МК-ЦЧ, и тогда электрохимическое восстановление по сути – электрохимическая кристаллизация на затравочном Ag_n . В этом контексте высокая концентрация подвижного Ag^+ не может относиться к ЦЧ. Этот факт следует из электрометрии эмульсионных МК разного состава и позволяет объяснить лунки травления вокруг области проявления как следствие большей химической активности AgHal в условиях высокой ионной подвижности. Таким образом, ионная стадия фотопроецесса – результат фотоизменения потенциала двойного электрического слоя на ФГ МК-ЦЧ и может рассматриваться как световое проявление.