

## СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ОБРАЗОВАННЫХ НА СЕРЕБРЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК ИОДИСТОГО СЕРЕБРА

*Л. А. Агеев, В. К. Милославский и И. Н. Шкляревский*

Исследовано отражение света от системы пленка иодистого серебра—серебро в спектральной области 370—500 нм. В коротковолновой части спектра обнаружено резкое падение отражения с ростом толщины  $l$  пленки AgJ. Лежащая в районе  $\lambda \approx 422$  нм экситонная полоса поглощения AgJ размыта; с уменьшением толщины размытие увеличивается и при  $l \leq 4 \div 5$  нм полоса исчезает. Сравнение экспериментальных кривых с рассчитанными показывает наличие дополнительной полосы поглощения с максимумом в районе 460—470 нм. Эта полоса возникает за счет диффузии атомов серебра в пленку AgJ. Исследованные слои обнаружили высокую фоточувствительность.

Изучение оптических свойств покрывающих металл тонких диэлектрических или полупроводниковых пленок представляет большой интерес. Такие пленки чаще всего образуются в результате естественных процессов взаимодействия металла с кислородом или другими газами. Оптические свойства покрывающих металл диэлектрических или полупроводниковых пленок могут существенно отличаться от свойств аналогичных пленок, осажденных на диэлектрические подложки. Знание же оптических свойств пленок крайне важно при изучении оптических характеристик самого металла. Известна, также высокая фоточувствительность системы полупроводниковая пленка—металл [1]. Однако оптические свойства таких систем практически не изучены, хотя именно они могут дать информацию о природе фоточувствительности.

В настоящей работе исследовались спектры отражения толстых ( $\sim 200$  нм) слоев серебра, покрытых тонкими поверхностными пленками AgJ, полученными путем иодирования Ag в парах  $J_2$  при комнатной температуре. Варьируя время иодирования, можно получать пленки AgJ различной толщины. Отражение измерялось в спектральной области 370—800 нм на спектрофотометре СФ-4 со специальной приставкой [2]. При выполнении измерений соблюдались предосторожности, исключавшие фотохимическое разложение слоев; отсутствие последнего контролировалось по воспроизводимости результатов.

Толщины  $l$  пленок AgJ измерялись поляризационным [3] и интерферометрическим [4] методами. Метод [3] использовался при измерении  $l \leq 10$  нм в предположении независимости показателя преломления пленок AgJ от толщины. Метод [4] — при измерении  $l \approx 10 \div 30$  нм; если известна толщина исходного слоя серебра  $l_1$  и толщина  $l_2$  системы AgJ-Ag после частичного иодирования, то искомая толщина пленки AgJ находится:

$$l = \frac{(l_2 - l_1)}{0.75},$$

При этом предполагается, что толщина пленки AgJ в четыре раза больше, чем у слоя серебра, прореагировавшего с  $J_2$  [5, 6].

Типичные кривые дисперсии коэффициента отражения  $R$  исследованных образцов с различными толщинами пленок AgJ приведены на рис. 1. По мере роста  $l$  пленок AgJ  $R$  падает и при  $l \sim 20$  нм в коротковолновой

части спектра составляет  $\sim 15\%$ . В спектральной области 550–600 нм при  $l \leq 10$  нм  $R$  изменяется незначительно, пленки AgJ здесь прозрачны. Минимум  $R$  при  $\lambda \approx 422$  нм обусловлен экситонной полосой поглощения AgJ [7, 8], которая при уменьшении  $l$  размывается и при  $l \leq 4\div 5$  нм полностью исчезает.

Экспериментальные зависимости  $R(\lambda)$  мы сравнили с рассчитанными по значениям оптических постоянных серебра [9] и достаточно толстых слоев AgJ [8], приготовленных на стеклянной подложке. Расчет производился по формуле [10] для поглощающих пленок AgJ толщиной 1, 10 и 22 нм (рис. 1). Рассчитанные кривые не согласуются с экспериментальными. Различие в области экситонного пика поглощения может быть обусловлено несколькими причинами. Одной из возможных причин является изменение характера кулоновского взаимодействия электрона и дырки в приповерхностном слое полупроводника [11]. В этом случае образование «мертвого» слоя и исчезновение экситонного пика имеет

место при близости радиуса экситона к толщине слоя. В нашем случае радиус первой борновской орбиты экситона равен 1.7 нм [8]. Полное исчез-

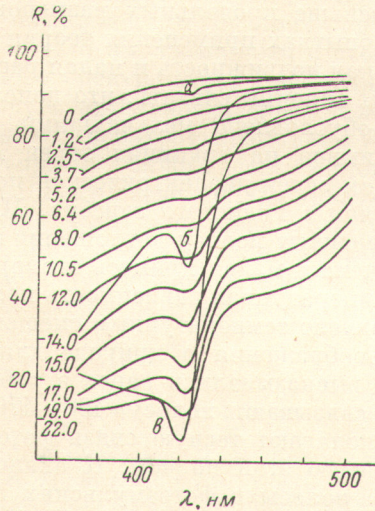


Рис. 1. Кривые  $R(\lambda)$  системы AgJ-Ag.

Цифры у кривых — толщины AgJ в нанометрах. а, б, в — рассчитанные  $R(\lambda)$  соответственно для AgJ с  $l=1, 10$  и  $22$  нм.

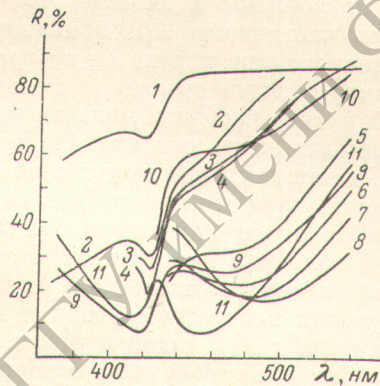


Рис. 2. Кривые  $R(\lambda)$ .

1 — AgJ на алюминии, 2 — AgJ, осажденный в вакууме на серебре, 3 — AgJ-Ag при  $T=300^\circ\text{K}$ , 4 — то же, что и 3 при  $T=77^\circ\text{K}$ , 5–8 — AgJ-Ag соответственно для  $l=26, 30, 35, 40$  нм, 9 — AgJ-Ag ( $l \approx 28$  нм), 10 — то же, что и 9 для P-поляризации при  $\varphi = \varphi_{\text{Бр.}}$ , 11 — то же, что и 9 для S-поляризации при  $\varphi = \varphi_{\text{Бр.}}$ .

новение пика наблюдается при  $l < 5$  нм. В то же время экситонный пик размыт по сравнению с рассчитанным при значительно больших толщинах ( $\sim 20$  нм). Это обстоятельство заставляет предположить дополнительные причины размытия пика: дефекты в AgJ, возникающие в пленке в результате проникновения серебра, внутренние электрические поля и т. д.

Особенно сильное расхождение экспериментальных и расчетных кривых наблюдается на длинноволновом участке. По мере роста  $l$  в спектре все более четко вырисовывается широкая размытая полоса с минимумом  $R$  при  $\lambda \approx 460\text{--}470$  нм. Эта полоса может быть обусловлена избыточным иодом или серебром в пленке AgJ. Мы предполагаем, что данная полоса поглощения связана с избыточным серебром, попадающим в пленку AgJ в результате диффузии атомов Ag и электростатического вытягивания ионов  $\text{Ag}^+$  поперечным электрическим полем в процессе иодирования. Это предположение подтверждают следующие эксперименты: 1) в пленках AgJ, полученных иодированием серебра, осажденного на диэлектрическую или алюминиевую (защищенную тонкой пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) подложку, указанной полосы нет (рис. 2, кривая 1); 2) в полученных вакуумным испарением иодистого серебра пленках AgJ на серебре такая полоса наблюдается (рис. 2, кривая 2), а на алюминии отсутствует.

Для выяснения, в каком состоянии находится серебро в  $\text{AgJ}$ , были предприняты температурные измерения спектра отражения (рис. 2, кривые 3, 4). Образцы помещались в криостат, располагавшийся на выходе монохроматора. Спектр измерялся при температуре, близкой к  $77^\circ \text{K}$ , и при  $T=300^\circ \text{K}$ . Видно, что экситонный пик при  $T \approx 77^\circ \text{K}$  резко обостряется, а в области обсуждаемой полосы температурная зависимость проявляется слабо. Поэтому центрами поглощения не могут быть атомы серебра, так как по аналогии с  $F$ -центрами в щелочно-галлоидных кристаллах полоса поглощения должна была бы сильно изменяться с температурой. С другой стороны, она не соответствует по положению в спектре полосе поглощения коллоидных частиц  $\text{Ag}$ . Оценки по теории Ми показывают, что максимум поглощения, соответствующий коллоидным частицам, должен лежать в районе 530 нм. Однако известно, что положение в спектре и полуширина коллоидных полос зависят от размеров, формы частиц и от диэлектрической постоянной  $\epsilon$  окружающей среды. Следует также учитывать, что в рассматриваемом случае речь идет о тонких поверхностных пленках, для которых  $l$  много меньше продольных размеров. В связи с этим требуются уточнения при попытках применения теории Ми. Наконец, для атомов  $\text{Ag}$  характерна высокая подвижность и малая растворимость в  $\text{AgJ}$ . На основе сказанного мы склонны считать, что дополнительное поглощение в системе  $\text{AgJ-Ag}$  обусловлено мельчайшими коллоидными частичками  $\text{Ag}$ , локализующимися на границах зерен  $\text{AgJ}$ . При расположении частиц  $\text{Ag}$  по границам зерен диэлектрическая постоянная окружающей среды  $\epsilon_{\text{эфф.}}$  меньше, чем  $\epsilon$  иодистого серебра. Минимальный размер частиц и меньшее  $\epsilon_{\text{эфф.}}$  смещают полосу поглощения в коротковолновую часть спектра. Не исключена и малая примесь атомарных центров, о чем свидетельствует слабая температурная зависимость полосы поглощения, хотя это может быть обусловлено температурным смещением края собственного поглощения  $\text{AgJ}$ . Соображения о природе длинноволновой полосы в галогенидах серебра высказывались ранее в работах Мейкляра и сотрудников [12]. Авторы связывают полосу 460—470 нм с атомарными центрами серебра и предполагают тесную связь фоточувствительности галогенидов с интенсивностью этой полосы. К аналогичному выводу о природе длинноволновой полосы в фотоэмульсиях  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgBr(J)}$  пришел Картужанский [13]. В отличие от авторов [12, 13] мы склонны приписывать центрам  $\text{Ag}$ , ответственным за полосу 460—470 нм, коллоидальную, а не атомарную природу.

Слои  $\text{AgJ-Ag}$ , так же как и системы [1], обладают высокой фоточувствительностью по сравнению с чистыми слоями  $\text{AgJ}$ . Фоточувствительность связана с наличием коллоидных частиц  $\text{Ag}$  в  $\text{AgJ}$ . При интенсивной засветке белым светом верхний слой образца темнеет, уменьшение  $R$  распространяется в длинноволновую область, что объясняется увеличением размеров коллоидных частиц при фотохимическом процессе. В результате появляется видимое изображение без химического проявления. Укрупнение частичек  $\text{Ag}$  легко наблюдается с помощью обычного микроскопа.

В [14] отмечается зависимость фоточувствительности системы полупроводниковый слой—металл от толщины слоя. Такая зависимость наблюдается и в случае  $\text{AgJ-Ag}$ . При  $l \geq 25$  нм в области дополнительного поглощения появляется четкий минимум  $R$ , глубина которого увеличивается с ростом  $l$  и положение минимума смещается в сторону возрастания  $\lambda$  (рис. 2, кривые 5—8), что может быть связано с влиянием интерференции, а с другой стороны, не исключено увеличение поглощения в  $\text{AgJ}$ . Для выяснения этого вопроса было измерено отражение в поляризованном свете ( $P$ - и  $S$ -компоненты), причем угол падения света на образец примерно соответствовал углу Брюстера для  $\text{AgJ}$  в исследованном интервале  $\lambda$ . При  $P$ -поляризации падающего света отражение от границы воздух— $\text{AgJ}$  близко к нулю и интерференция отсутствует. Поэтому если на кривой  $R(\lambda)$ , снятой при  $P$ -поляризации, проявляется указанная полоса, то она обусловлена только процессом поглощения света. На рис. 2 приведены

кривые  $R(\lambda)$  для образца со слоем  $\text{AgJ}$  ( $l \approx 28$  нм) для случая нормального падения света (кривая 9) и под углом Брюстера для  $P$ -поляризации (кривая 10) и  $S$ -поляризации (кривая 11). Видно, что усиление полосы связано в основном с интерференцией света — с увеличением толщины поверхностного слоя на полосу поглощения накладывается интерференционный минимум, приводящий к кажущемуся сильному увеличению поглощения и смещению минимума в длинноволновую часть спектра. Максимальная fotocувствительность наблюдается на слоях с  $l \approx 30-40$  нм и объясняется влиянием на поглощение света интерференции. Когда интерференционный минимум приходится на область спектра, совпадающую с краем собственного поглощения  $\text{AgJ}$ , проникновение света в  $\text{AgJ}$  облегчается и fotocувствительность возрастает. При больших  $l$  возрастает поглощение в верхних слоях  $\text{AgJ}$ , где концентрация коллоидных частиц  $\text{Ag}$  мала, и процесс фотохимического выделения серебра замедляется.

Таким образом, из приведенных исследований можно сделать вывод о существенном различии спектров  $\text{AgJ}$  на поверхности  $\text{Ag}$  и диэлектрической подложке. Это различие определяется дополнительным поглощением при  $\lambda = 470$  нм, связанным с избыточным  $\text{Ag}$ , и сильным размывом экситонного спектра  $\text{AgJ}$ . Избыточное  $\text{Ag}$  в  $\text{AgJ}$  приводит к значительной fotocувствительности слоев. Следует отметить также высокую чувствительность спектров отражения  $\text{Ag}$  к существованию тонкой пленки  $\text{AgJ}$ , особенно в области собственного поглощения  $\text{AgJ}$ . Наличие пленки с  $l \sim 0.5$  нм легко обнаруживается. В аналогичных ситуациях измерение спектра отражения может быть полезно при изучении процессов «окисления» металлов. Высокая чувствительность  $R$  к наличию тонкой поверхностной поглощающей пленки указывает также на необходимость учета таких пленок при изучении оптических свойств самого металла.

#### Литература

- [1] М. Т. Костышин, Е. В. Михайловская, П. Ф. Романенко. ФТТ, 8, 571, 1966.
- [2] Л. А. Агеев, И. Н. Шкляревский. Ж. прикл. спект., 16, 380, 1972.
- [3] И. Н. Шкляревский, Л. А. Агеев, В. П. Костюк, И. Л. Рачинский. ФТТ, 10, 3097, 1968.
- [4] И. Н. Шкляревский. Опт. и спект., 5, 617, 1958.
- [5] С. Метфессель. Тонкие пленки. Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
- [6] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. Укр. физ. ж., 16, 1593, 1971.
- [7] M. Sargent. Phys. Rev., 129, 69, 1963.
- [8] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. Опт. и спект., 31, 1034, 1971.
- [9] Р. Г. Яровая, И. Н. Шкляревский. Опт. и спект., 18, 832, 1965.
- [10] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, А. И. Усоскин, О. И. Шкляровский. Опт. и спект., 27, 840, 1969.
- [11] М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук. ФТТ, 5, 3250, 1963.
- [12] П. В. Мейкляр, И. С. Ризаева, З. П. Игнатьева. Тр. НИКФИ, 37, 50, 1960.
- [13] А. Л. Картужанский. Опт. и спект., 27, 1020, 1969.
- [14] М. Т. Костышин, П. Ф. Романенко. Укр. физ. ж., 13, 1345, 1968.

Поступило в Редакцию 6 октября 1971 г.