

ПРИРОДА ЭФФЕКТА ВЕЙГЕРТА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ AgJ-Ag

Л. А. Агеев и В. К. Милославский

Исследовано влияние частоты ω_0 индуцирующего поляризованного излучения и термической обработки образцов на эффект Вейгерта (ЭВ) в тонких пленках AgJ-Ag. Обнаружено, что с ростом ω_0 наблюдается инверсия знака фотоиндуцированного дихроизма и продольный ЭВ переходит в поперечный. Показано, что продольный ЭВ при облучении красным светом и переход в поперечный ЭВ с ростом ω_0 связаны с существованием потенциальных барьеров для фотоэлектронов на поверхности и границах зерен AgJ.

В работе [1] сообщалось об обнаружении и исследовании эффекта Вейгерта (ЭВ) в тонких пленках AgJ-Ag. Установлено, что ЭВ является продольным, т. е. связан с образованием цепочек из сферических гранул Ag, вытянутых вдоль направления электрического вектора E_0 индуцирующего излучения ($\lambda_0=633$ нм), и существенно отличается от ранее наблюдавшегося ЭВ в фоточувствительных материалах AgCl, AgBr [2], NaCl-Na [3] знаком дихроизма. Как показали эксперименты [4], проведенные на тонких пленках AgCl-Ag, знак дихроизма объясняется в них образованием цепочек из гранул Ag, вытянутых в направлении, перпендикулярном E_0 (поперечный ЭВ). Механизм поперечного ЭВ связан с существованием направленного фотоэффекта при действии на гранулы Ag линейно поляризованного света и центров захвата фотоэлектронов, локализованных на плоских границах зерен или блоков в пленках AgCl. Преимущественный захват фотоэлектронов границами, расположенными перпендикулярно E_0 , приводит к выделению на них гранул Ag, т. е. к поперечному ЭВ. С этой точки зрения представлялось неясным возникновение продольного ЭВ в пленках AgJ-Ag при облучении светом того же спектрального состава и потребовались дальнейшие исследования в этом направлении. В настоящей работе изучается влияние частоты облучающего света и термической обработки пленок на ЭВ, а также обсуждается возможный механизм, приводящий к продольному ЭВ в пленках AgJ-Ag.

Описание эксперимента и его результатов

Для проведения эксперимента по ЭВ использовались тонкие пленки AgJ-Ag, способ приготовления и обработки которых дан в [1, 5]. Образцы облучались монохроматическим поляризованным излучением разных длин волн λ_0 (источники: He-Ne лазер, $\lambda_0=633$ нм; ртутная лампа ДРШ-1000 с фильтрами и поляризатором, $\lambda_0=579, 546, 436$ нм). При облучении в образцах возникает ЭВ, оптическая плотность D при этом падает из-за сопутствующего эффекта Гершеля. Время экспозиции подбиралось так, чтобы ослабление коллоидных полос (поляризация $E \perp E_0$) было одинаковым для разных λ_0 . Измерения спектров $D(\lambda)$ проводились в поляризованном свете при ориентациях $E \parallel E_0$ и $E \perp E_0$.

При облучении $\lambda_0=633$ нм возникает продольный ЭВ (рис. 1); при этом $\lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp} > \lambda_{\perp}$, где $\lambda_{\parallel, \perp}$ — положение максимумов полос для поляризации $E \parallel E_0$ и $E \perp E_0$ соответственно, $\lambda_1=610$ нм — положение максимума исходной полосы. При уменьшении λ_0 (579 и 546 нм) продольный ЭВ сохраняется, но расщепление полос уменьшается и обе полосы смещены в коротковолновую сторону относительно λ_1 . Для $\lambda_0=436$ нм поляризованные полосы имеют расположение, характерное для поперечного ЭВ [4]: $\lambda_{\perp} > \lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp}$. Таким образом, с ростом частоты облучающего света меняется характер фотоиндуцированного дихроизма: при $\lambda_0 \geq 500$ нм дихроизм $D_{\parallel} - D_{\perp}$ имеет положительный знак (по длинноволновому максимуму), при $\lambda_0 \leq 500$ нм знак меняется на противоположный.

Структура дихроичных пленок Ag (рис. 2), приготовленных из дихроичных пленок AgJ-Ag удалением AgJ в фиксаже, согласуется с данными оптических измерений.

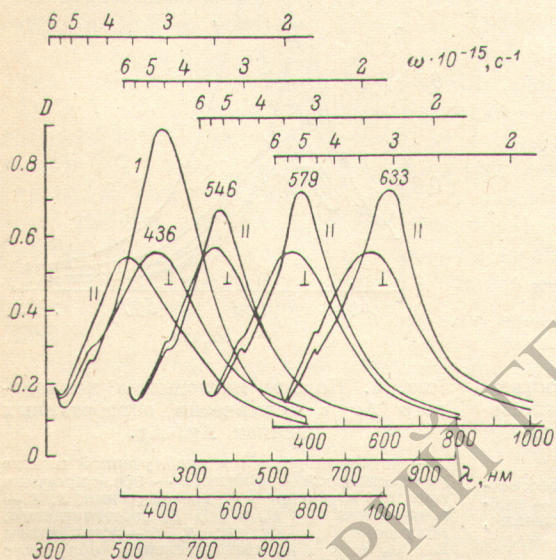


Рис. 1. Полосы поглощения коллоидного Ag в дихроичных пленках AgJ-Ag.

1 — исходная полоса в необлученной пленке (шкала λ и ω слева). Для поляризованных полос (|| — измерения при $E \parallel E_0$, $\perp$ — $E \perp E_0$), полученных после облучения линейно поляризованным светом с $\lambda_0=436, 546, 579$ и 633 нм, шкалы λ и ω соответственно последовательно смещены слева направо.

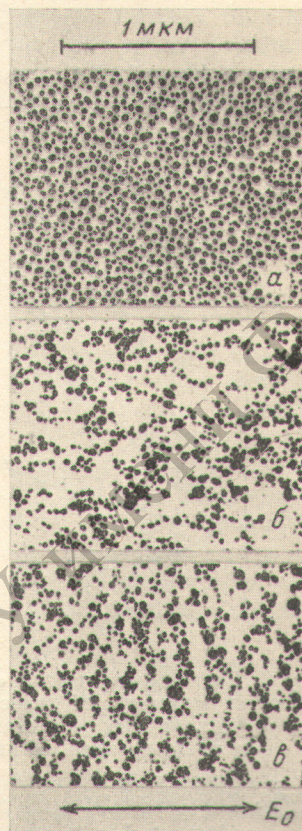


Рис. 2. Микрофотографии пленок Ag, полученных после фиксирования пленок AgJ-Ag.

а — необлученная пленка, б — анизотропная пленка (облучение $\lambda_0=633$ нм), в — анизотропная пленка (облучение $\lambda_0=436$ нм). E_0 показывает направление поляризации в облучающем пучке света.

В необлученной пленке (рис. 2, а) гранулы Ag равномерно распределены по подложке, разброс гранул по размерам и расстоянию между ними мал. Средний диаметр гранул ~ 200 Å, среднее расстояние между ними ~ 400 Å. Фотоструктурные превращения при действии поляризованного света приводят к образованию анизотропных пленок. При облучении 633 нм (рис. 2, б) наблюдаются цепочки из мелких гранул Ag, вытянутые преимущественно вдоль E_0 . Цепочки окаймляют вытянутые области, свободные от гранул. Наблюдается также небольшое число крупных гранул (диаметром ~ 1000 Å) или их скоплений. Напротив, в пленках, облученных при 436 нм (рис. 2, в), цепочки расположены преимущест-

венно перпендикулярно E_0 и состоят из крупных и мелких гранул. По структуре такие пленки очень сходны с пленками AgCl-Ag, поперечный ЭВ в которых наблюдался в [4].

Фотоиндуцированный дихроизм в пленках AgHal-Ag связан с дипольным взаимодействием сферических гранул в цепочке [1, 5] при условии $\lambda \gg a_0$, a , где a_0 — радиус гранул, a — расстояние между соседними гранулами. Спектральное положение поляризованных полос подчиняется соотношению

$$\omega_{x,y}^2 = \omega_0^2 - \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon_0} \left(\frac{a_0}{a} \right)^3 A_{x,y}, \quad (1)$$

где $\omega_0 = \omega_p / (\varepsilon_m + 2\varepsilon_0)^{1/2}$ — собственная частота плазменных колебаний в изолированной грануле (ε_m — диэлектрическая постоянная за счет между-

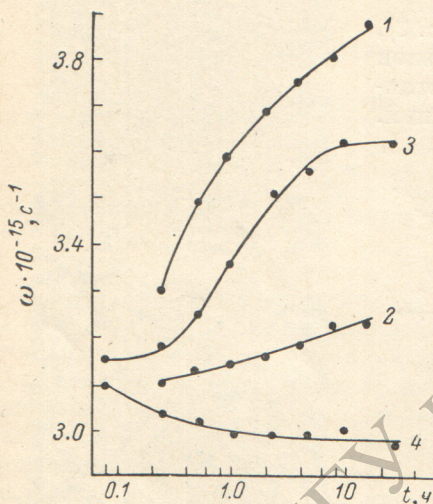


Рис. 3. Зависимости частот ω , соответствующих максимумам полос поглощения в дихроичных пленках AgJ-Ag, от времени экспозиции t .

1, 2 — компоненты $E \parallel E_0$ и $E \perp E_0$ соответственно, облучение $\lambda_0 = 436$ нм; 3, 4 — компоненты $E \perp E_0$ и $E \parallel E_0$ соответственно, облучение $\lambda_0 = 633$ нм [5].

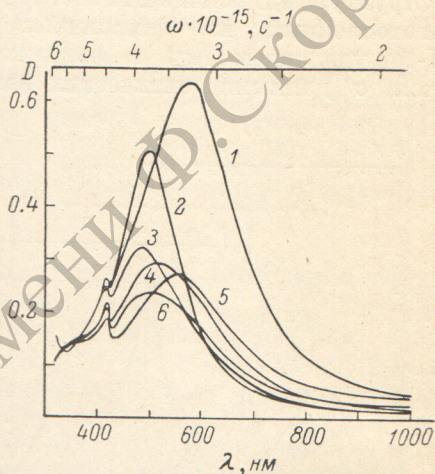


Рис. 4. Полосы поглощения коллоидного Ag в термически обработанных пленках AgJ-Ag.

1 — исходная полоса в необлученной пленке до термической обработки; 2 — после прогрева при 160° в течение 1 ч, до облучения; 3, 4 — компоненты $E \parallel E_0$ и $E \perp E_0$ соответственно, облучение $\lambda_0 = 436$ нм; 5, 6 — компоненты $E \parallel E_0$ и $E \perp E_0$ соответственно, облучение $\lambda_0 = 633$ нм.

зонных переходов в металле). Безразмерные величины $A_{x,y}$ являются суммами по соседним гранулам, окружающим заданную, и зависят от параметра анизотропии $\alpha = b/a$, где b — расстояние между цепочками. При $\alpha > 1$ $A_x > A > A_y$ (ось x вдоль цепочки, $A = A_x = A_y$ при $\alpha = 1$), т. е. $\omega_x < \omega_1 < \omega_y$, что соответствует расположению полос при продольном ЭВ (рис. 1) в пленках AgJ-Ag ($\omega_x = \omega_1$, $\omega_y = \omega_1$). Однако при поперечном ЭВ это неравенство нарушается, так как $\omega_y > \omega_x > \omega_1$ ($\omega_y = \omega_1$, $\omega_x = \omega_1$).

Положение полос относительно исходной при поперечном ЭВ можно объяснить [4] уменьшением ε_0 среды, окружающей гранулы, из-за выделения гранул на границах зерен и других дефектах, где эффективное значение ε_0 меньше, чем внутри диэлектрика. О различии фотоструктурных превращений при поперечном и продольном ЭВ свидетельствует зависимость положения полос от времени экспозиции (рис. 3). Обе полосы при поперечном ЭВ смещены относительно полос при продольном ЭВ в сторону высоких частот при любых t ; различна кинетика низкочастотных полос.

О влиянии ε_0 на положение полос указывают также эксперименты на термически обработанных пленках AgJ-Ag. Нагрев до температур $> 146^\circ \text{C}$

(температура фазового перехода AgJ из β - в α -фазу), по-видимому, приводит к диффузионному рассасыванию гранул Ag в суперионном проводнике α -AgJ с последующим выделением гранулярного серебра на поверхности или границах зерен при охлаждении образцов, что приводит к сильному сдвигу коллоидной полосы в область высоких частот (рис. 4). Этот сдвиг можно объяснить только уменьшением ϵ_0 , так как второе слагаемое в (1) меньше влияет на положение полос. В таких образцах можно наблюдать как поперечный (кривые 3 и 4), так и продольный (кривые 5 и 6) ЭВ. При поперечном ЭВ поляризованные полосы располагаются по обе стороны от исходной полосы (кривая 2), а при продольном видна тенденция к низкочастотному сдвигу двух полос. Этот результат отличен от представленных на рис. 1 и 3 и заставляет предположить, что фотоструктурные превращения в термически обработанных пленках при продольном ЭВ сопровождаются выделением гранул Ag внутри AgJ.

Обсуждение результатов

Эксперимент показывает, что есть принципиальное различие между ЭВ в пленках AgJ-Ag и в других фоточувствительных объектах: при действии красного света в пленках AgJ-Ag возникает продольный ЭВ, а в AgCl-Ag и других объектах — поперечный ЭВ. Качественно различна и зависимость ЭВ от частоты индуцирующего излучения ω_0 : с ростом ω_0 в AgCl-Ag поперечный ЭВ переходит в продольный [6], а в AgJ-Ag наблюдается обратное явление — переход к поперечному ЭВ, сходному с поперечным ЭВ в пленках AgCl-Ag. Это различие нельзя объяснить количественным изменением электронных характеристик (ширина запрещенной зоны, работа выхода фотоэлектронов на границе металл-диэлектрик, глубина залегания ловушек в запрещенной зоне и др.) при переходе от AgJ к AgCl; объяснение следует искать в различном строении кристаллических решеток соединений и электрическом состоянии дефектов в них.

Микроскопические процессы, приводящие к ЭВ в фоточувствительных объектах, имеют две стадии [4, 6]: электронную и более медленную ионную. Электронная определяется направленным фотоэффектом, возникающим при действии линейно поляризованного света на сферическую гранулу, погруженную в диэлектрик. Для возникновения фотоэффекта необходимо выполнение условия $\hbar\omega > \chi$, где χ — работа выхода фотоэлектронов из гранулы. Из-за разброса размеров гранул, их диэлектрического окружения и взаимодействия с ближайшими соседними гранулами величина χ также имеет разброс, и при $\chi < \hbar\omega$ гранула будет являться центром прилипания фотоэлектронов. Центрами прилипания могут быть также дислокации, границы зерен и блоков и др. дефекты в диэлектрике. Таким образом, при облучении линейно поляризованным светом возможно образование в пленке устойчивого во времени диполя, состоящего из положительно заряженной гранулы Ag и электрона на ловушке, что обеспечивает протекание второй, ионной стадии ЭВ, приводящей к фотоструктурным превращениям. В зависимости от геометрического расположения центров прилипания ЭВ может быть поперечным или продольным. Если центры прилипания локализованы на линейных или плоских дефектах, то возникает поперечный ЭВ [4], в случае хаотического распределения «точечных» центров — продольный ЭВ.

Дальнейшие особенности ЭВ зависят от электрического состояния дефектов кристаллической решетки, выполняющих роль центров прилипания фотоэлектронов. В кристаллах AgCl из-за различия в энергии образования дефектов по Френкелю и катионных вакансий границы кристаллов и блоков содержат большое число междоузельных ионов Ag^+ и заряжены положительно [7-9], а в приповерхностном слое сосредоточены катионные вакансии, создающие отрицательный пространственный заряд, компенсирующий заряд на поверхности. Поэтому границы блоков и зерен в AgCl

являются эффективными центрами прилипания фотоэлектронов, что способствует декорированию границ частицами Ag ^[10] и возникновению поперечного ЭВ в AgCl-Ag ^[4].

В отличие от AgCl тонкие пленки AgJ, полученные иодированием Ag, имеют решетку типа вюрцита (β -фаза) с небольшой примесью кубической фазы типа сфалерита (γ -фаза). Известно, что противоположные грани (0001) в кристаллах типа вюрцита и (111) в кристаллах типа сфалерита состоят из атомов разного сорта. При ионной связи противоположные грани имеют противоположный по знаку заряд, что приводит к появлению внутренних электрических полей и способствует возникновению аномального фотовольтаического эффекта в кристаллах ZnS ^[11] или пьезоэлектрических эффектов в пленках ^[12]. По-видимому, подобная ситуация возникает при формировании тонких пленок AgJ при иодировании гранул Ag. Предположим, что при иодировании отдельной гранулы Ag растет кристаллит AgJ, свободные грани которого (0001) или (111) состоят из атомов J, а грани на границе раздела Ag и AgJ — из атомов Ag. В этом случае при формировании пленки на ее внешней поверхности будет преобладать отрицательный заряд. Потенциальные барьеры для электронов образуются также на границах зерен. Такая модель позволяет объяснить совокупность фактов по ЭВ в пленках AgJ-Ag и его отличие от ЭВ в кристаллах и пленках AgCl, AgBr и NaCl.

В силу предполагаемого распределения пространственного заряда и внутренних электрических полей в пленках AgJ-Ag центрами стока фотоэлектронов являются отдельные гранулы, расположенные вдали от границ зерен, или случайные положительно заряженные дефекты на границе пленка—подложка. При действии поляризованного излучения прежде всего рассасываются гранулы, расположенные вблизи границ, перпендикулярных E_0 , так как в этом случае поле образующихся при облучении диполей складывается с внутренним полем границ. В то же время на микрофотографиях наблюдаются цепочки, составляющие малые углы с E_0 . Часто эти цепочки имеют излом с характерными углами 60 или 120°, что соответствует углам между гранями отдельных монокристаллитов AgJ и указывает на локализацию цепочек вдоль границ зерен. Гранулы, расположенные вдоль границ, составляющих малые углы с E_0 , рассасываются медленно; основным механизмом их рассасывания является эстафетный перенос фотоэлектронов между соседними гранулами. Отметим также, что в случае продольного ЭВ не наблюдается выхода гранул на поверхность или на пересечение границ зерен с поверхностью, о чем свидетельствует спектральное положение поляризованных полос поглощения в облученных пленках AgJ-Ag. Поляризованные полосы в термически обработанных пленках, имеющих значительное число гранул на свободной поверхности AgJ, сдвинуты относительно исходной полосы в сторону длинных волн для продольного ЭВ, что свидетельствует о переносе ионов Ag^+ внутрь пленки и согласуется с предложенной моделью распределения электрических полей в AgJ.

Обсуждаемая модель также позволяет объяснить переход к поперечному ЭВ при увеличении частоты облучающего света. Воздействие света с частотой, близкой к краю собственной полосы, меняет электрическое состояние дефектов кристаллической решетки (границ зерен, двойниковых границ в бикристаллах и др.). Облучение узким световым пучком двойниковой границы бикристалла Si ^[13] снижает фотоэдс; облучение полупроводниковых пленок CdS в районе собственной полосы значительно снижает потенциальные барьеры на границах зерен, приводит к электрической гомогенизации образцов, что проявляется в обострении собственных экситонных линий ^[14]. По-видимому, подобного рода явление наблюдается и в тонких пленках AgJ-Ag. При действии света с длиной волны $\lambda_0 < 500$ нм энергия квантов достаточна для значительного снижения потенциальных барьеров на границе зерен AgJ, что превращает границы зерен и гранулы на границах в центры захвата фотоэлектронов, эммитированных гранулами Ag, а это в конечном итоге приводит к поперечному ЭВ.

Литература

- [1] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. Опт. и спектр., 40, 1024, 1976.
- [2] J. Egger t. В сб.: Междунар. конгресс по фотогр. науке, 1. Внешторгиздат, М., 1970.
- [3] В. М. Безручко, В. И. Бодрягин, А. А. Шаталов. ФТТ, 12, 1092, 1970.
- [4] Л. А. Агеев, В. К. Милославский. Опт. и спектр., 45, 537, 1978.
- [5] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. УФЖ, 21, 1681, 1976.
- [6] Л. А. Агеев, В. К. Милославский. УФЖ, 24, 380, 1979.
- [7] K. L. Kliewer. J. Phys. Chem. Sol., 27, 705, 1966.
- [8] E. Fatuzzo, S. Corro. J. Appl. Phys., 43, 1467, 1972.
- [9] J. R. Macdonald. J. Appl. Phys., 45, 73, 1974.
- [10] C. B. Childs, L. Slifkin. Phys. Rev. Lett., 3, 502, 1960.
- [11] O. Brafman, E. Alexander, B. S. Fraenkel, Z. H. Kalman, J. Steinberger. J. Appl. Phys., 35, 1855, 1964.
- [12] Технология тонких пленок. Справочник, том 2, стр. 400—432. «Сов. радио», М., 1977.
- [13] Г. Матаре. Электроника дефектов в полупроводниках, 273. «Мир», М., 1974.
- [14] А. Н. Архипов, А. Г. Ждан. ФТП, 9, 2181, 1975.

Поступило в Редакцию 27 марта 1979 г.