

Р.А. Баханова, Л.В. Иванченко, Р.В. Олейник

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ  
ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ,  
СТИМУЛИРУЮЩИХ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВОДЫ (1 $\Rightarrow$ 3)  
В ДИСПЕРСНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ИОДИДА  
СЕРЕБРА**

Исследован энергетический спектр фотоиндуцированных центров нуклеации фазы льда в дисперсных частицах  $AgI - NH_4I$ ;  $AgI - NaI$ ;  $AgI - KI$ ;  $AgI - CaI_2$ . Предложен кинетический подход, объясняющий основные особенности фотостимулированного фазового перехода воды в дисперсных гетерогенных системах, содержащих иодид серебра.

Известно, что иодид серебра является весьма эффективным реагентом для искусственной кристаллизации переохлажденных облаков и туманов в связи с идентичностью параметров решеток льда  $1-h$  и  $\beta-AgI$ .

Для терموконденсационных аэрозолей иодида серебра обнаружена фотостимулированная (ФС) нуклеационная активность, проявляемая в повышении температуры фазового перехода (ФП) воды пар-лед (1 $\Rightarrow$ 3) [1]. Природа этого ФП до конца не выяснена. Предполагается, что ФС ФП воды в дисперсных системах иодида серебра обусловлен фотоиндуцированными центрами, которые, очевидно, являются продуктами неглубокого фотолиза.

Фотоиндуцированные центры оказывают существенное влияние на электронную подсистему в ионных кристаллах [2, 4] изменяя подвижность свободных носителей заряда. Это приводит к возникновению неравновесного пространственного заряда, который, в свою очередь, вызывает искажения в стехиометрии поверхностной структуры. Таким образом, существует возможность моделировать энергетически выгодную поверхность к зарождению фазы льда за счёт изменения концентрации фотоиндуцированных центров.

Одним из эффективных методов исследования локальных состояний для носителей зарядов в кристаллах является метод термостимулированной люминесценции и термостимулированной проводимости [4]. Указанные методы в настоящее время являются

стандартными, однако они не позволяют идентифицировать в энергетических спектрах центры, ответственные за нуклеацию фазы льда. Кроме того, чувствительность их составляет около  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ , что не достаточно для определения концентрации указанных центров.

Известно, что в случае нелегированного кристалла иодида серебра с ненарушенной стехиометрией уровни Ферми для электронов находятся примерно в центре запрещённой зоны ( $\Delta W=2,8 \text{ эВ}$ ) [4]. Возле дна зоны проводимости ( $W_c$ ) располагаются вакантные электронные уровни центров серебра, а около  $W_v$  – вакантные уровни иодных кластеров.

При освещении подобного кристалла актиничным светом, в силу генерации неравновесных носителей заряда, происходит разделение общего уровня Ферми на два квазиуровня для электронов и дырок, которые по мере роста интенсивности фотовозбуждения всё больше смещаются соответственно вверх и вниз, резко увеличивая вероятность заполнения отмеченных уровней. Начиная с определённой интенсивности фотовозбуждения, становится возможным преодоление термодинамического барьера и возникновение как неравновесной фазы серебра, так и фазы йода. В темноте система релаксирует в исходное состояние. Остановка в миграции электрона в  $W_c$  происходит тогда, когда он достигает местного нарушения в стехиометрии кристаллической решетки (например, точечный дефект). Попадая на него, электрон теряет свойственную ему подвижность в зоне проводимости. Если нарушения подобного рода расположены близко к  $W_c$ , то тепловое движение кристалла (кТ) достаточно, чтобы снова вынести электрон в  $W_c$ .

Установлено, что кинетика такого термостимулированного процесса описывается традиционной арренуисовской зависимостью [2, 3].

Более существенными являются иные нарушения кристалла, вызванные сильным легированием, что соответственно искажают его стехиометрию. Возникает большое число электроннодонорных уровней и происходит смещение уровня Ферми для электронов вверх по направлению ко дну  $W_c$ . Уровень Ферми для дырок также смещается вверх и тем самым создаются условия, препятствующие возникновению галоида в виде самостоятельной фазы. Термодинамический барьер образования фазы серебра или йода определяется суммой энергетических расстояний от уровня Ферми до соответствующих уровней центров. Следовательно, легирование способствует резкому снижению термодинамического барьера образования фазы серебра. Стабилизацию

флуктуационно возникающих кластеров серебра обеспечивает их дальнейший рост до критического. С этого момента процесс приобретает необратимый характер и завершается обособлением фазы серебра.

В реальных кристаллах иодида серебра всегда имеются примесные поверхностные центры, которые, захватив фотоэлектрон, создают на поверхности локальное электрическое поле, вызывающие диффузию катионов  $Ag^+$ , которых в  $\beta$ -фазе  $AgI$  всегда имеется значительное число [2].

Катион  $Ag^+$ , нейтрализуя заряд фотоэлектрона, выделяется на примесном центре в качестве атома. Процесс захвата фотоэлектрона и нейтрализация его заряда может повторяться. Кинетику термотушения фотоиндуцированных центров в сильнолегированных кристаллах иодида серебра не всегда удаётся описать аррениусовской зависимостью [3].

В настоящей работе исследованы закономерности ФС ФП воды в дисперсных гетерогенных системах, содержащих иодид серебра. Впервые определён энергетический спектр центров, ответственных за нуклеацию фазы льда.

### Методика эксперимента

Для исследований использовались частицы иодистого серебра, продуцированные пирогенным синтезом из иодных солей, которые термофоретически осаждались на кварцевые подложки.

Характеристики частиц, приведенные в таблице 1, установлены в результате электронно-микроскопических исследований:

Таблица 1

Образец	$R_1$ нм	$R_2$ нм	$R_3$ нм	$\sigma$ нм	$n_0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$
AgI-NH <sub>4</sub> I	24	29	31	12	2,2
AgI-NaI	26	30	32	13	2,0
AgI-KI	27	31	34	15	1,8
AgI-CaI <sub>2</sub>	26	29	32	12	2,1

$R_1$  – среднеарифметический радиус частиц;

$R_2$  – среднеквадратический радиус частиц;

$R_3$  – среднекубический радиус частиц ;

$\sigma$  – стандартное арифметическое отклонение;

$n_0$  – поверхностная концентрация частиц.

ФП воды (1⇒3) наблюдали в изотермической кювете под оптическим микроскопом. Исследуемые образцы помещались в атмосферу паров воды, насыщенных надо льдом, и охлаждались с

постоянной скоростью 0,01 град/с до температуры начала ФП ( $T_f$ ) – появление фазы льда, в виде отдельных кристаллов. Минимальные размеры регистрируемых кристаллов льда составляли 1-2 мкм. Точность регистрации температуры ФП  $\Delta T_f \leq 0,1$  К. Поверхностная концентрация кристаллов льда определялась под оптическим микроскопом при температуре  $T_f$ .

Выполнялись следующие независимые эксперименты:

- а) измерялась зависимость поверхностной концентрации центров нуклеации фазы льда от энергетической экспозиции; образцы после облучения интегральным светом от лампы ДРШ-250 помещались в темновых условиях при температуре ФП в пары воды, насыщенные надолдом;
- б) определялся энергетический спектр фотоиндуцированных центров, ответственных за ФС нуклеацию фазы льда, методом частичной их термодиссоциации, представляющий собой многократное повторение цикла «облучение-нагрев-охлаждение»; эффективная энергия активации определялась из температурной зависимости времени релаксации темновой дезактивации центров ФС нуклеации.

### **Результаты исследований**

Зависимость концентрации ФС центров нуклеации фазы льда от энергетической экспозиции в области  $1-10^4$  Дж/м<sup>2</sup> представлена на рис. 1. Наличие на кривой характерного начального горизонтального участка, по-видимому, соответствует образованию предцентров, которые не влияют на нуклеационные свойства поверхности. После достижения определённой концентрации, предцентры либо укрупняются, либо изменяют своё зарядовое состояние, образуя центры, приводящие к повышению температуры ФП воды ( $1 \Rightarrow 3$ ) на поверхности образца. Участок роста концентрации центров нуклеации связан либо с ростом концентрации фотоиндуцированных центров, либо с возникновением новых центров в результате фотолиза, либо с выходом на поверхность объёмных центров, либо с тем и другим одновременно. После достижения максимума, где скорость образования фотоиндуцированных центров равна скорости их разрушения, наступает участок снижения нуклеационной активности, который, вероятно, связан с ассоциацией фотоиндуцированных центров в более сложные структуры, о чем свидетельствует тот экспериментальный факт, что после облучения с

экспозицией, превышающей оптимальную, наблюдается безгистерезисное восстановление в темновых условиях концентрации центров нуклеации фазы льда. Таким образом процессы фотостимуляции и фотодеактивации для исследуемых образцов – обратимы.

Структура центров ФС нуклеации, вероятно, одна и та же, поскольку время релаксации их не зависит от интенсивности облучения в области  $1-10^2 \text{Вт/м}^2$ .

Температура ФП воды ( $1 \Rightarrow 3$ ) обычно определяется энергией взаимодействия на границе раздела лёд-субстрат [5]. Можно предположить, что при малых изменениях температуры энергия взаимодействия, а следовательно, и температура ФП воды пропорциональна числу центров нуклеации фазы льда, т. е.

$$\Delta T_f \approx \Delta n_A, \quad (1)$$

где  $\Delta n_A$  – число дополнительно фотоиндуцированных центров нуклеации. В облучённом светом субстрате одновременно происходят два конкурирующих процесса: активационный и дезактивационный, поэтому

$$\frac{dn_A}{dt} = E \cdot A(n_0 - n_A) - E \cdot D \cdot n_A, \quad (2)$$

где  $E$  – интенсивность,  $A, D$  – константы активации и дезактивации ФС ФП воды,  $n_0$  – общее число центров, из которых  $n_A$  активны.

Откуда

$$n_S = n_0 \cdot \frac{A}{A+D}, \quad (3)$$

где  $n_S$  – стационарная концентрация центров нуклеации.

В предложенной [5] стационарной модели ФС нуклеации фазы льда не рассматриваются темновые процессы, которые могут существенно влиять на концентрации соответствующих центров, вероятно, поэтому данная модель не предсказывает существование максимума в кинетической кривой ФС нуклеации фазы льда, который экспериментально обнаружен в [1] (рис. 1).

Нами рассмотрена кинетика образования фотоиндуцированных центров на поверхности частицы иодистого серебра, которые влияют на нуклеацию фазы льда, а именно, повышают температуру ФП воды ( $1 \Rightarrow 3$ ). Предположим, что существенными в кинетике будут одиночные и двойные центры, природа которых пока не обсуждается. Тогда их концентрация во времени будет меняться согласно уравнениям:

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} &= k_1[S_0 - S_1(n_{01} + n_1) + S_2 n_2] \cdot E + g_2 n_2 - g_1 n_1 + k_2 S_2 n_2 E, \\ \frac{dn_2}{dt} &= k_1[S_1(n_{01} + n_1) - S_2 n_2] \cdot E - g_2 n_2 - k_2 S_2 n_2 E,\end{aligned}\quad (4)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – соответственно концентрации одиночных и двойных центров;  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты пропорциональности, характеризующие образование одиночных и фоторазрушение двойных центров;  $S_0$  – площадь освещаемой поверхности образца;  $S_1$  и  $S_2$  – площадь, занимаемая соответственно одиночным и двойным центром,  $n_{01}$  – начальная концентрация одиночных центров;  $g_1$  и  $g_2$  – коэффициенты термического распада соответственно одиночных и двойных центров.

Решая систему неоднородных уравнений, имеем

$$\begin{aligned}n_1 &= A_{01} + B_1 \cdot e^{\omega_1 t} + B_2 \cdot e^{\omega_2 t}, \\ n_2 &= A_{02} + B_1 \cdot e^{\omega_1 t} \cdot \frac{\omega_1 + \alpha_1}{\beta_2} + B_2 \cdot e^{\omega_2 t} \cdot \frac{\omega_2 + \alpha_2}{\beta_1},\end{aligned}\quad (5)$$

где

$$\omega_{1,2} = -\frac{1}{2} \left[ (t_1 + \beta_2) \pm \sqrt{(\alpha_1 + \beta_2)^2 + 4\alpha_2 \beta_1} \right],$$

$$\alpha_1 = k_1 S_1 E + g_1,$$

$$\alpha_2 = k_1 S_1 E,$$

$$\beta_1 = k_2 E + g_2 - k_1 S_2 E,$$

$$\beta_2 = k_1 S_2 E + g_2 + k_2 E.$$

Так как константы  $A_{01}$ ,  $A_{02}$ ,  $B_1$  и  $B_2$  определяются из начальных условий, то решение (5) позволяет получить функцию  $n_1 = f(t)$ , которая имеет максимум. Это становится очевидным, если первое соотношение в (5) переписать в следующем виде:

$$n_A = n_S + e^{\omega_1 t} \left[ B_1 + B_2 e^{(\omega_2 - \omega_1)t} \right], \quad (6)$$

где  $n_S = A_{01} - B_1 - B_2$  – темновая стационарная концентрация центров нуклеации (необлученный образец).

Несмотря на существование большого числа параметров, в кинетической зависимости концентрации фотоиндуцированных центров

содержится случай, когда временная зависимость ФС нуклеации имеет максимум.

На рис. 1 представлена кинетическая зависимость концентрации центров ФС нуклеации, рассчитанная согласно [5] для данной области энергетических экспозиций при независимых от интенсивности и температуры значениях  $A=0,4; D=8,8$ , найденных из соотношения (3) (кривая 3). Видно, что расчётная кривая не содержит максимума и не удовлетворяет эксперимент, о чем свидетельствует нулевая скорость образования центров ФС нуклеации (кривая 4) при оптимальных энергетических экспозициях. Очевидно, это связано с тем, что не учтены [5] термодезактивационные процессы, приводящие к разрушению ФС центров нуклеации фазы льда.

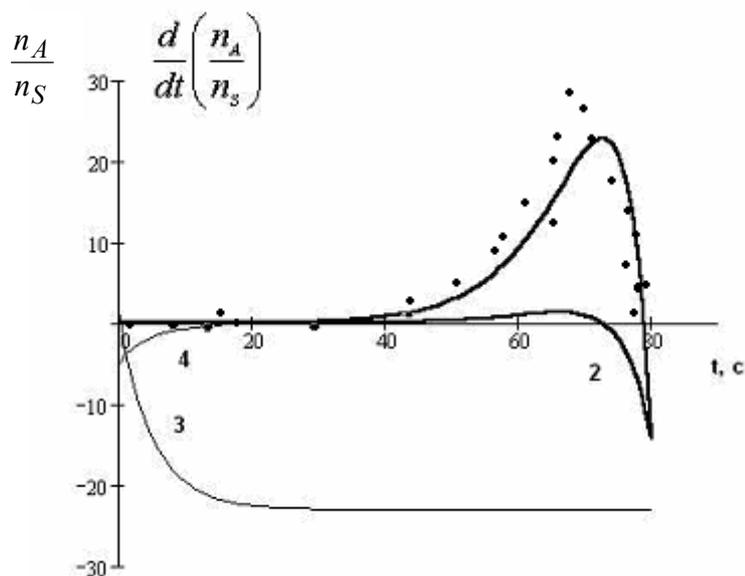


Рис. 1. Временные зависимости приведенной концентрации и скорости изменения концентрации ФС центров нуклеации фазы льда (расчетные кривые: 1, 2 – авторов; 3, 4 – [5]; точки – экспериментальные значения)

В рамках этого предположения, используя уравнение (6), была вычислена кинетическая зависимость  $\frac{n_A}{n_S} = f(t)$  при начальных условиях:

$$B_1=0,9; B_2=18; \omega_1=0,185; \omega_2=-0,385; n_S=1,1 \times 10^3 \text{ см}^{-2}. \quad \text{Начальные}$$

условия определены из экспериментальных зависимостей  $\frac{n_A}{n_S} = f(t)$ .

Результаты расчётов практически полностью совпадают с экспериментом

во всём интервале энергетических экспозиций. Таким образом, предложенный кинетический подход позволяет в определённой степени объяснить основные особенности ФС нуклеации фазы льда на поверхности гетерогенных дисперсных систем:

- 1) кривая ФС нуклеации имеет максимум, абсолютное значение которого зависит от температуры, при которой происходит фотовозбуждение образца;
- 2) при энергетических экспозициях, больших за оптимальные, также наблюдается максимум ФС нуклеации в результате её базгестерезисного восстановления в темновых условиях.

Представляет интерес исследование параметров термического разрушения центров ФС нуклеации фазы льда. На рис. 2 изображена зависимость  $\ln \frac{n_A}{n_S} = f(t)$ ,

$$\ln \frac{n_A}{n_S} = f(t),$$

где  $n_A$  – концентрация ФС центров фазы льда, которая возникла при оптимальной энергетической экспозиции при данной температуре,  $n_S$  – концентрация центров на необлучённом образце при той же температуре.

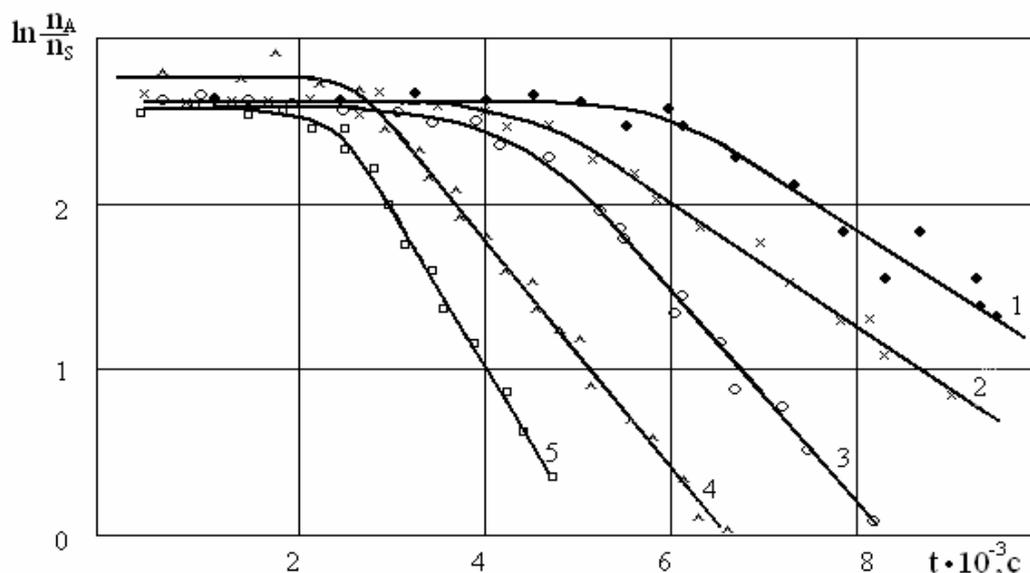


Рис. 2. Темновая дезактивация ФС центров нуклеации фазы льда при различных температурах на частицах  $AgI - NaI$  :

1-195 К; 2-253 К; 3-273 К; 4-293 К; 5-373 К

Темновая экспозиция осуществлялась при постоянной температуре в области 80-500 К. Таким образом, каждая кривая (см. рис. 2) соответствует временной зависимости относительной концентрации ФС центров нуклеации фазы льда при постоянной температуре. Характерным

в представленных зависимостях является наличие на кривых релаксации двух участков. Сначала концентрация ФС центров не зависит от времени, а затем наступает её экспоненциальное уменьшение. Горизонтальный участок свидетельствует, вероятно, о том, что концентрация центров нуклеации остается постоянной в результате термического разрушения более сложных ассоциатов. Участок падения концентрации центров нуклеации объясняется термическим разрушением непосредственно центров ФС нуклеации. Из температурной зависимости темновой дезактивации ФС нуклеации можно определить энергии активации двух типов (табл. 2). Одна из них соответствует горизонтальному участку на кривой релаксации в области низких температур и равна 0,04 эВ для всех исследуемых образцов. Это означает, что в состав этих центров вводимые примеси не входят. В области высоких температур проявляется энергия активации другого типа, связанная определенным образом с вводимой примесью.

Таблица 2

№ п/п	Образец	$E_A$ , эВ
1	AgI-NH <sub>4</sub> I	0,04; 0,17
2	AgI-NaI	0,04; 0,40
3	AgI-KI	0,04; 0,42
4	AgI-CaI <sub>2</sub>	0,04; 0,16

При пирогенном синтезе аэрозоля  $AgI - NH_4I$  продукты термического разложения  $NH_4I$  газообразны [4]. Свободный йод восполняет утечку ионов  $I^-$  при диссоциации  $AgI$  и способствует его восстановлению [2, 3]. С другой стороны, если температура пирогенного синтеза ниже 920 К, иодистый аммоний восстанавливается в виде отдельных кластеров на поверхности иодистого серебра, что в свою очередь, делает возможным их функционирование в качестве центров активации фазы льда. Вероятно, глубина ловушек 0,17 эВ, связана непосредственно с примесью  $NH_4I$  или с донорным иодом, который образуется при её термодиссоциации.

Частицы  $AgI - NaI$ ;  $AgI - KI$  имеют структуру смешанных кристаллов. Глубина ловушек 0,40-0,42 эВ имеет, вероятно, структурное происхождение, так как структурные ловушки, как правило, не превышают 0,5 эВ [6].

Иначе обстоит дело при введении соли двухвалентного металла, например  $CaI_2$ . Ионы двухвалентных катионов имеют близкие к иону

серебра радиусы, а именно:  $Ag^+ - 1,13 \text{ \AA}$ ,  $Ca^{2+} - 1,06 \text{ \AA}$ , что позволяет им легко замещать в решетке ионы  $Ag^+$ , не вызывая существенных структурных искажений. Для сохранения электронейтральности рядом с ионом  $Me^{2+}$  образуется дополнительная вакансия иона серебра –  $Ag_0^-$ , т. е. образуется комплекс  $Me^{2+} - Ag_0^-$  [2, 6]. С повышением температуры комплексы распадаются, в результате чего в кристалле иодида серебра возникает дополнительное число вакансий. Энергия связи комплекса была оценена [6] в 0,1-0,2 эВ. Очевидно, что ловушка 0,16 эВ связана с примесью  $CaI_2$ , но утверждать, что с комплексом  $CaI_2 - Ag_0^-$  или с донорным иодом, образованным при термодиссоциации, пока не представляется возможным.

\* \*

*Досліджено енергетичний спектр фотоіндуційованих центрів нуклеації льодяної фази в дисперсних частинках  $AgI - NH_4I$ ;  $AgI - NaI$ ;  $AgI - KI$ ;  $AgI - CaI_2$ . Запропоновано кінетичний підхід для пояснення основних особливостей фотостимульованого фазового переходу води в дисперсних гетерогенних системах, що містять іодид срібла.*

\* \*

1. Баханова Р.А., Киселев В.И., Олейник Р.В. О влиянии облучения аэрозоля иодистого серебра на его льдообразующую активность // Колл. журн. – 1979. – Т. 39, №3. – С. 531-533.
2. Чибисов Н.В. Природа фотографической чувствительности. – М.: Наука, 1980. – 403 с.
3. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 400 с.
4. Белоус В.М. Электронные возбуждения, люминисценция и образование скрытого изображения в галогенидах серебра // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. – 1978. – 23, №6. – С. 460-472.
5. Layton R.G. Light, silver iodide and the size effect // Idojaras. – 1982. – V.86. – P. 117-123.
6. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процесс в кристаллах. – М.: Мир, 1985. – 544 с.

*Український научно-дослідницький  
гідрометеорологічний інститут, Київ  
Національний транспортний університет, Київ*