

$$\frac{1}{m_1 - m_0} = \frac{1}{\delta_1 - \delta_0} + \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{(\delta_1 - \delta_0)^2} + \frac{\delta_1 \lambda_1 - \delta_0 \lambda_0}{2(\delta_1 - \delta_0)^2} + \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)^2}{(\sigma_1 - \sigma_0)^3}. \quad (15)$$

Калі падставіць (14, 15) у (12) і выдзеліць складнікі аднаго парадку, то канчаткова знойдзем вуглавую характарыстыку:

$$T(p_0, q_0, p_1, q_1) = T^{(0)} + T^{(1)} + T^{(2)} + T^{(3)} - T^{(4)},$$

дзе

$$T^{(0)} = -a_0 \delta_0 + a_1 \delta_1,$$

$$T^{(1)} = a_0 \delta_0 - a_1 \delta_1,$$

$$T^{(2)} = a_0 / 2 \delta_0 \lambda_0 - a_1 / 2 \delta_1 \lambda_1 + r / (2(\delta_1 - \delta_0)) ((p_0 - p_1)^2 + (q_0 - q_1)^2),$$

$$T^{(3)} = \frac{r(\sigma_1 - \sigma_0)}{2(\delta_1 - \delta_0)^2} ((p_0 - p_1)^2 + (q_0 - q_1)^2), \quad (16)$$

$$T^{(4)} = \frac{a_0}{8} \delta_0 \lambda_0^2 - \frac{a_1}{8} \delta_1 \lambda_1^2 - \frac{r}{8(\delta_0 - \delta_1)^2} [(p_0 - p_1)^2 + (q_0 - q_1)^2]^2 + \\ + \frac{r}{2} \left(\frac{(\sigma_1 - \sigma_0)^2}{(\delta_1 - \delta_0)^3} + \frac{\delta_1 \lambda_1 - \delta_0 \lambda_0}{(\delta_1 - \delta_0)^3} \right) [(p_0 - p_1)^2 + (q_0 - q_1)^2].$$

Таксама, як і ў выпадку ізатропных рэчываў, для знаходжання вуглавой характарыстыкі двух пераламляльных паверхняў неабходна скласці вуглавую характарыстыкі кожнай паверхні. Пры гэтым адпаведныя каардынаты восі ўсіх сістэм павінны быць паралельнымі і прамежвая сістэма каардынат павінна супадаць для першай і другой паверхні, г. зн.

$$T(p_0, q_0; p_2, q_2) = T_1(p_0, q_0; p_1, q_1) + T_2(p_1, q_1; p_2, q_2). \quad (17)$$

Для выключэння велічынь p_1 і q_1 выкарыстоўваюцца теснасці:

$$\partial T_1 / \partial p_1 = \partial T_2 / \partial p_1, \quad \partial T_1 / \partial q_1 = \partial T_2 / \partial q_1. \quad (18)$$

Такім чынам, калі вядома вуглавая характарыстыка для адной пераламляльнай паверхні (16), з дапамогай формул (17) і (18) знойдзем вуглавую характарыстыку для любой цэнтраванай аптычнай сістэмы, што дазваляе па формулах (8) і (9) разлічыць яе аберацыі.

1. С л ю с а р е в Г. Г. Методы расчета оптических систем. Л., 1969.

2. Б о р н М., В о л ь ф Э. Основы оптики. М., 1970.

3. Г е л ь п е р н Д. Ю. Геометрическая оптика кристаллов // Тр. ГОИ. 1967. Т. 47. Вып. 181.

4. Ф е д о р о в Ф. И., Ф и л и п о в В. В. Отражение и преломление света прозрачными кристаллами. Мн., 1976.

5. К р а в ц о в Ю. А., О р л о в Ю. И. Геометрическая оптика неоднородных сред. М., 1980.

Паступіла ў рэдакцыю 12.04.94.

УДК 541.141.1:546.57

А. И. СТАНКЕВИЧ, В. В. МОГИЛЬНЫЙ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛАБОРАССЕИВАЮЩИХ ТЕРМОХРОМНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАИДОМЕРКУРАТ СЕРЕБРА

Thermochromic polymer materials with low light-scattering level based on Ag_2HgI_4 are synthesized and studied. Their use as the reversible registering media for photothermal information recording is considered.

Термофотографические материалы, действие которых основано на температурной зависимости оптических характеристик, обладают рядом достоинств, в числе которых достаточно высокая чувствительность,

обратимость записи, малая постоянная времени и т. д. [1]. Значительное место среди термофотографических материалов занимают материалы с термохромными свойствами. Среди них выделяются термохромные вещества, для которых изменение цвета происходит в узком температурном интервале при фазовом переходе. К ним относятся тетраиодомеркураты серебра (I), меди (I) и некоторых других одновалентных металлов, для которых происходит переход из упорядоченной β -фазы в неупорядоченную α -фазу [2]. Из этого ряда соединений тетраиодомеркурат серебра (ТИМС) является наиболее чувствительным, так как фазовый переход в его микрокристаллах происходит при более низкой температуре — около 323 К.

Однако термохромные тетраиодомеркураты — труднорастворимые соединения, и, чтобы исследовать или использовать температурные изменения их оптических характеристик, их наносят либо в виде мелкокристаллических порошков, регистрируя спектр отражения [3], либо приготавливают в виде эмульсий [4, 5]. Однако хотя тщательно измельченная и приготовленная на фторуглеродном масле эмульсия и позволяет записать спектры поглощения для ТИМС [5], тем не менее рассеивание все еще велико и составляет примерно 50 %. Это обстоятельство существенно ограничивает разрешающую способность материалов. Создание слабоссеивающих материалов на основе термохромных тетраиодомеркуратов может позволить увеличить разрешающую способность и получить обратимые материалы для оптической записи и информации.

ТИМС — практически нерастворимое во многих растворителях вещество. Обычно синтез ТИМС проводят в водных растворах из стехиометрических количеств тетраиодомеркурата калия и нитрата серебра. При этом образуется мелкокристаллический осадок, из которого с большим трудом удается получить эмульсии [5].

Предотвратить образование мелкокристаллического осадка можно, если синтез ТИМС проводить в среде с высокой вязкостью. Такими средами могут служить набухшие полимеры. В силу ограниченной диффузии вещества в полимерной среде удастся подобрать оптимальные условия для приготовления практически прозрачных полимерных пленок. В качестве основы при получении пленок были использованы полимеры, содержащие гидроксильные и карбоксильные группы, способные набухать в водных растворах солей, необходимых для синтеза ТИМС: поливиниловый спирт, целлофан, полиметакриловая кислота (ПМАК) и сополимеры метакриловой кислоты и винилацетата (СПМКВА). Кроме образцов на основе целлофана полимерные пленки готовили из растворов методом полива. После испарения растворителя получали пленки толщиной 10—100 мкм в зависимости от количества взятого полимера.

Промышленно изготовленные целлофановые пленки имели толщину 80—90 мкм. Для введения в них ТИМС готовили два водно-глицериновых раствора (содержание глицерина 10 % по объему) солей тетраиодомеркурата калия с концентрацией 0,4 М и нитрата серебра с концентрацией 0,8 М. Более высокие концентрации приводят к образованию сильнорассеивающих свет пленок, более низкие концентрации — к образованию пленок с небольшой оптической плотностью.

На первом этапе окрашивания пленки погружали в водно-глицериновый раствор нитрата серебра на определенное время, которое зависело от толщины пленки. Для пленок толщиной 10 мкм время выдерживания в растворе не превышало 10 с и достигало 600 с для пленок толщиной 100 мкм. После экспозиции пленок в первом растворе их высушивали в вакууме в течение 15 мин, а затем выдерживали от 3 до 10 с в зависимости от толщины в водно-глицериновом растворе тетраиодомеркурата калия. В результате диффузии этой соли внутрь пленки образовывался ТИМС, и пленки окрашивались в желтый цвет. После экспозиции во втором растворе пленки окунали на 1 с в воду и высушивали в вакууме в течение 15 мин. Двухэтапный процесс окрашивания полимерных пленок очень критичен ко времени экспозиции в первом и особенно во втором растворах. Для каждой толщины пленки существуют достаточно узкие временные интервалы экспозиции в растворах.

Спектры поглощения полученных пленок, содержащих ТИМС, были измерены на спектрофотометре Spesord-M40.

Полимеры, содержащие гидроксильные группы (поливиниловый спирт, целлофан), при двухэтапном окрашивании дают пленки с удовлетворительными по прозрачности характеристиками (рассеивание не более 35 %). Однако при нагреве их выше температуры фазового перехода сдвиг краевого поглощения ТИМС составил лишь 400—600 см^{-1} (рис. 1, кривые 1, 2). Гораздо больший сдвиг краевого поглощения ТИМС наблюдается при нагревании полимерной пленки на основе ПМАК и составляет 1000 см^{-1} (рис. 1, кривые 3, 4). Кроме того, термохромные пленки на основе ПМАК обладают большей прозрачностью (рассеивание не более 10—15 %) и хорошей воспроизводимостью параметров по сравнению с полимерами, имеющими гидроксильные группы.

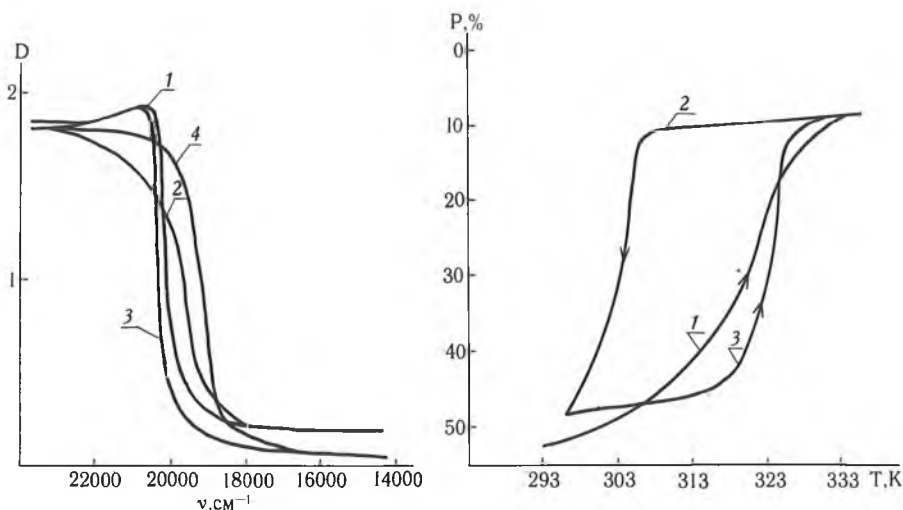


Рис. 1. Спектры поглощения полимерных пленок, содержащих ТИМС: 1, 2 — в поливиниловом спирте; 3, 4 — в полиметилметакрилате; 1, 3 — при температуре 293 К; 2, 4 — при температуре 333 К

Рис. 2. Зависимость пропускания пленки из СПМКВА, содержащей ТИМС, от температуры:

1 — медленное нагревание; 2 — охлаждение; 3 — быстрое нагревание

Недостатком пленок на основе ПМАК является их повышенное растрескивание и слабая адгезия к стеклу. Для устранения этих недостатков были использованы сополимеры СПМКВА. Наилучшие результаты получены для СПМКВА с соотношением в исходном составе для синтеза мономеров метакриловой кислоты и винилацетата 4:1 по массе. Сдвиг краевого поглощения ТИМС так же, как и в ПМАК, составляет 1000 см^{-1} . Следует отметить, что во всех полимерных матрицах смещение спектра поглощения ТИМС в температурном интервале 293—333 К заметно меньше, чем для фторуглеродной масляной эмульсии этой соли, где сдвиг краевого поглощения достигает 1700 см^{-1} [5].

Условия роста этих частиц в полимерной матрице зависят от степени ее набухания (связанной напрямую со временем контакта пленки с раствором) и концентрации проникающих в полимер растворов. Пока набухание полимера невелико, образуются частицы ТИМС небольших размеров, что позволяет получать слаборассеивающие полимерные пленки. Неравномерность набухания по толщине создает значительный разброс частиц по размерам. Меньшие размеры частиц вместе с большим разбросом по этому параметру снижают сдвиг краевого поглощения, резкость перехода из одной фазы в другую, а также ширину петли гистерезиса зависимости пропускания от температуры (рис. 2).

При медленном нагревании (0,5—1 К/мин) пленки на основе СПМКВА происходит сначала медленное увеличение поглощения на частоте 19500 см^{-1} , затем более быстрое потемнение в области температур фазового перехода 322—332 К (рис. 2, кривая 1). Быстрое нагре-

вание (5—10 К/мин) приводит к более резкому изменению пропускания пленкой. Это, по-видимому, обусловлено тем, что частицы ТИМС в полимерном окружении не успевают отрелаксировать до равновесного при этой температуре состояния за короткий промежуток времени (рис. 2, кривая 3). Охлаждение термохромной полимерной пленки первоначально не приводит к заметному изменению пропускания пленки, и лишь при температуре 300—305 К происходит переход из неупорядоченной α -фазы в упорядоченную β -фазу (рис. 2, кривая 2). Более широкая петля гистерезиса для полимерных пленок (примерно 20 К по сравнению с 4—5 К для поликристаллических образцов [6]) и более плавный переход из одной фазы в другую косвенно свидетельствуют о более широком распределении свойств частиц ТИМС в полимерной матрице.

Описанные слаборассеивающие полимерные материалы могут служить обратимыми регистрирующими средами при фототермической записи информации, например в виде амплитудных голограмм, в спектральном диапазоне 510—520 нм. Оптическая информация может быть сохранена достаточно длительное время, если температуру образца поддерживать в пределах 308—313 К, когда еще не происходит обратного резкого перехода из α - в β -фазу ТИМС.

1. Несеребрянные фотографические процессы / Под ред. А. Л. Картужанского. Л., 1984. С. 234.
2. Funke K. // Prog. Solid State Chem. 1976. V. 11. P. 345.
3. Chivian I. S., Claytor R. N., Eden D. D., Hemphill R. B. // Appl. Opt. 1972. V. 11. № 11. P. 2649.
4. Картужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А. // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1988. Т. 33. № 3. С. 206.
5. Jaw H.-R. C., Mooney M. A., Novinson T. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1387.
6. Веккер С., Шонн J. // Solid State Ionics. 1984. V. 13. № 2. P. 141.

Поступила в редакцию 30.05.94.

УДК 548.55

Ю. М. ИЛЬЯШУК, А. К. ФЕДОТОВ

РЕЛАКСАЦИЯ ЗАРЯДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН В ПРОФИЛИРОВАННОМ КРЕМНИИ

In this work the influence of oxygen and carbon segregation on the voltage-current ($I-V$) characteristics measured across the plane of the individual grain boundaries, spontaneously nucleated during the growth (SNGBs) of shaped Silicon is studied. The investigations carried out have shown that such SNGBs display the slow temporal relaxation of $I-V$ which can be described by a logarithmic law with the gigantic values of the characteristic times ($\sim 10^3-10^4$ sec) for a relaxation process.

Введение

В данной работе приводятся результаты изучения вольт-амперных характеристик (ВАХ) границ зерен, спонтанно зарождающихся в процессе кристаллизации (СЗГЗ). В качестве исследуемых СЗГЗ использовались одиночные плоские электрически активные границы зерен общего типа в кристаллах кремния, выращенных способом Степанова [1]. Ранее [2—6] нами было показано, что спонтанно зародившиеся на фронте кристаллизации границы зерен общего типа в Ge и Si в структурном и электрическом смысле подобны естественным двойным гетеропереходам типа сильно легированный полупроводник (СЛП) — вырожденный полупроводник (ВП) — сильно легированный полупроводник (СЛП). При этом предполагается, что ВП-область формируется вблизи «ядра» границы, где происходит кристаллографическая стыковка (согласование) двух соседствующих зерен, а прилегающие к ней с обеих сторон СЛП-области связаны с приграничными участками, обогащенными примесями вследствие их сегрегации по границе. Концентрация некоторых примесей в СЛП-области может достигать значений выше предела растворимости и приводить к выделению вдоль границ второй фазы. Так,