

07;11

Усиление фотохромизма в тонких пленках RbAg_4I_5 с помощью одновременной водородной сенсibilизации

© А.И. Гаврилюк, Т.Г. Ланская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: gavriyuk@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 9 февраля 2006 г.

Предложен новый способ усиления фотохромного эффекта в тонких пленках RbAg_4I_5 , что достигается инжекцией водородных атомов на поверхность пленок одновременно со световым облучением. Источником водорода служат молекулы специально подобранных органических соединений, адсорбированные на поверхности RbAg_4I_5 . Сенсibilизация водородными атомами приводит к глубокому фотолизу пленок RbAg_4I_5 и образованию кластеров и коллоидов серебра, вызывая резкое изменение оптических свойств материала.

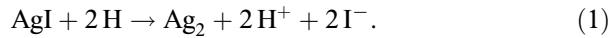
PACS: 78.66.-w, 81.05.Hd

Фотохромизм в галоидах серебра при их облучении светом с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны, вызван фотолизом этих материалов и появлением оптического поглощения из-за поверхностных плазмонов в металлических коллоидах фотолитического серебра. Этот процесс обычно называется прямым почернением. Он наблюдается в пленках RbAg_4I_5 [1] — материала, который, с одной стороны, обладает очень высокой ионной проводимостью по серебру, а с другой — близок по свойствам к материалам, являющимся базовыми для фотографического процесса.

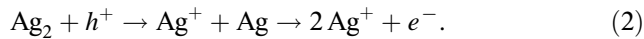
Ранее сообщалось о возможности усиления фотохромизма в тонких пленках RbAg_4I_5 , наблюдаемого при облучении в вакууме [1], с помощью пленочной гетероструктуры (ГС) $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{—WO}_3$ [2,3], в которой пленка WO_3 играла роль инжектора водородных атомов. Эти атомы отщеплялись от адсорбированных на поверхности WO_3 молекул органических соединений при возбуждении ее фотонами с энергией,

превышающей ширину запрещенной зоны, и передаче этого возбуждения адсорбированной молекуле [4–6]. Первоначально осуществлялся фотостимулированный перенос водородных атомов от молекулы к поверхности оксида; затем водородные атомы мигрировали по межзерненным прослойкам WO_3 , достигая поверхности галоида. Пленки WO_3 приготавливались достаточно тонкими, чтобы облучение поверхности галоида осуществлялось одновременно с притоком к ней водородных атомов [2].

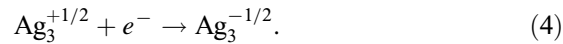
Действие водородных атомов в этом случае подобно эффекту водородной гиперсенсibilизации фотографических эмульсий при их обработке в атмосфере молекулярного водорода. Химическая реакция образования центров водородной сенсibilизации может быть выражена [7]:



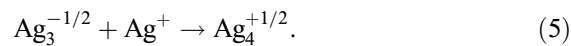
В зависимости от узла на поверхности зерна, на котором возникают центры Ag_2 , они могут либо захватывать фотодырки, либо стать ловушками для фотоэлектронов [8]. Реакция R -центра, димера Ag_2 , возникающего на нейтральном узле поверхности зерна, с фотодыркой h^+ приводит к образованию двух междоузельных ионов серебра и свободного электрона e^- [9]:



Димер атомов серебра, возникающий на положительно заряженном кинк-узле зерна (P -центр), ведет себя как Ag_3^+ на отрицательном кинк-узле поверхности зерна, или, точнее, как $\text{Ag}_3^{+1/2}$, так как заряд кинк-узла составляет половину заряда электрона [10]. Такой P -центр действует как центр захвата фотоэлектронов [10]:



Центр $\text{Ag}_3^{-1/2}$ может затем захватить подвижный междоузельный ион серебра Ag^+ с образованием кластера, состоящего из четырех частиц:



Последовательные повторения захватов электронов и положительно заряженных ионов серебра приводят к росту серебряных частиц. Таким

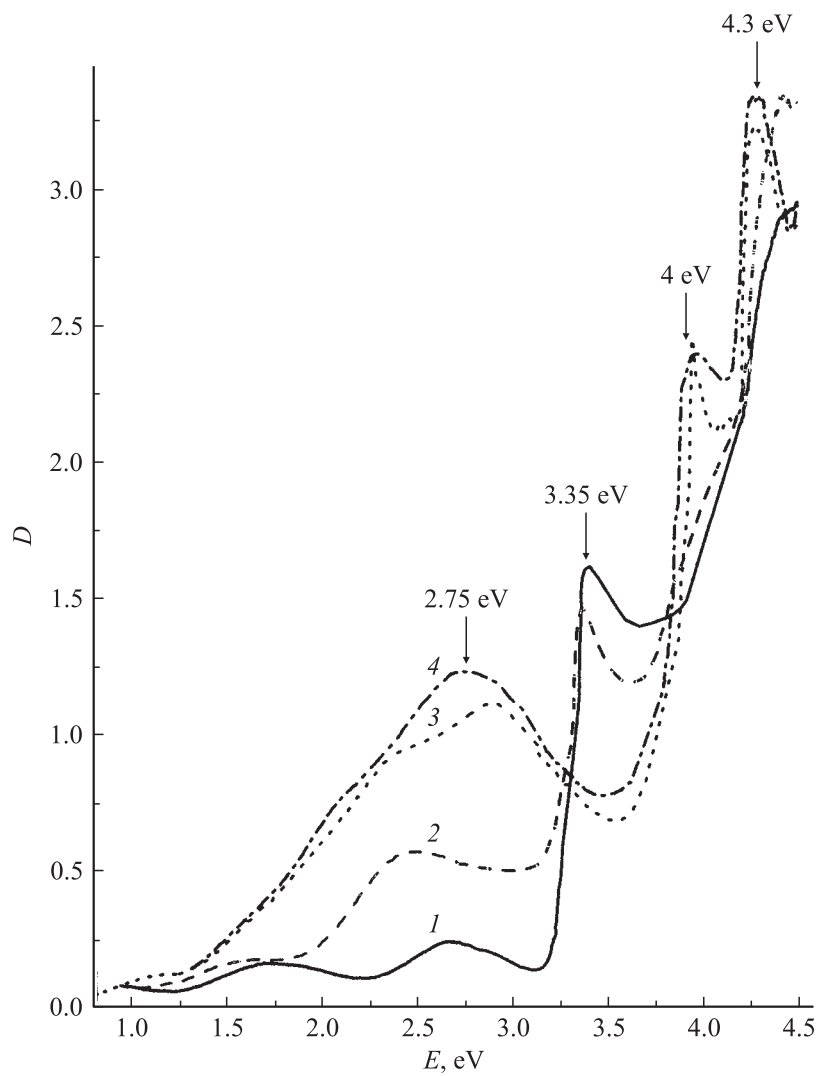
образом, в зависимости от узлов, где они возникают, могут быть образованы два типа центров водородной сенсбилизации: *R*-центры, разрушаемые при освещении из-за захвата фоторожденных дырок и генерирующие Ag^+ ионы и электроны, и *P*-центры, вырастающие при облучении до серебряных частиц.

В то же время недостатки ГС для получения атомарного водорода очевидны. Атомарный водород мигрирует через межкристаллитные прослойки. Во время фотолиза они блокируются атомами фотолитического серебра, что, в конечном счете, останавливает как миграцию водорода, так и фотолиз.

Нами найден новый способ осуществления прямой фотоинъекции водорода в галоид, лишенный указанных недостатков. В качестве донора водорода использовался диэтиламин (ДЭА) — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. Известно, что соединения типа аммиака образуют комплексные катионы с серебряными ионами [7]. Донорно-акцепторная связь между поверхностным ионом Ag^+ ионного проводника и молекулой ДЭА возникает с помощью неподеленной электронной пары атома азота, вызывая поляризацию и ослабление N-H -связи, что, в свою очередь, облегчает образование водородных связей между атомом водорода и поверхностным атомом йода. В результате ряд адсорбционных комплексов способен осуществлять перенос водородных атомов при возбуждении поверхности светом: сначала происходит захват фотодырки в валентной зоне галоида электроном неподеленной пары, затем осуществляется перенос протона между адсорбированной молекулой и поверхностью твердого тела. После этого осуществляется водородная сенсбилизация, и возникают *R*- и *P*-центры.

Пленки RbAg_4I_5 наносились термическим испарением в вакууме по технологии, описанной в [1,2,11]. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре с помощью ртутной лампы ПРК-4 мощностью 250 W. Пленки помещались в герметичную кювету, которая откачивалась до давления 10^{-2} mm Hg. Затем в кювету напускались пары ДЭА, парциальное давление которых составляло 10 mm Hg.

Прямая фотоинъекция водорода, проводимая одновременно с облучением галоида, вызывает радикальные изменения в спектрах оптической плотности пленок RbAg_4I_5 . Как видно из рисунка, если в исходном спектре пленок RbAg_4I_5 (кривая 1) наблюдаются интерференционные экстремумы и пик экситонного поглощения с $E_{\text{max}} = 3.35$ eV, то при фотолизе (кривые 2–4) возникает и растет по интенсивности широкая



Спектры оптической плотности D для пленок RbAg_4I_5 толщиной $d = 0.3 \mu\text{m}$:
1 — до облучения, 2 — после облучения, время облучения $t = 5 \text{ min}$,
3 — $t = 1 \text{ h}$, 4 — $t = 8 \text{ h}$.

полоса поглощения с $E_{\max} = 2.75 \text{ eV}$, что типично для соединений серебра и связывается с поверхностными плазмонами в металлических коллоидах фотолитического серебра. Одновременно исчезает пик экситонного поглощения. Кроме полосы с $E_{\max} = 2.75 \text{ eV}$ в спектрах оптической плотности возникают также две другие новые полосы с $E_{\max} = 4 \text{ eV}$ и $E_{\max} = 4.3 \text{ eV}$. Полосы поглощения в области энергий больше 3 eV в галоидах серебра обычно связаны с кластерами серебра Ag_n , состоящими из нескольких атомов [12]. Полоса $E_{\max} = 4.3 \text{ eV}$ часто наблюдалась в соединениях серебра и может быть приписана заряженным серебряным частицам с конфигурацией Ag_4^{2+} [12,13]. Полоса $E_{\max} = 4.0 \text{ eV}$ может быть приписана электрически нейтральным серебряным частицам, наиболее вероятно, Ag_6 [12]. Частицы Ag_4^{2+} и Ag_6 принадлежат к семейству так называемых „магических“ кластеров, которые являются относительно стабильными из-за их электронной и пространственной структуры [12]. Проведение облучения в атмосфере молекул органических соединений стабилизирует серебряные кластеры, затрудняя их слияние в коллоиды из-за создания сольватных оболочек из молекул ДЭА, адсорбирующихся на поверхности кластеров. Способность создавать и стабилизировать наноразмерные кластеры с помощью предложенного метода представляет самостоятельный интерес ввиду особых химических и каталитических свойств этих кластеров.

Таким образом, прямая фотоинжекция водорода, проведенная одновременно с облучением пленок, приводит к эффективной sensibilization галоида, углублению фотолиза и созданию коллоидов и кластеров серебра, что резко изменяет оптические свойства пленок в широком спектральном диапазоне. Данный метод представляет интерес для различных фототехнологий.

Список литературы

- [1] Гаврилюк А.И. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 22. С. 1–5.
- [2] Гаврилюк А.И. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 22. С. 44–49.
- [3] Gavriilyuk A. // Proc. SPIE. 1997. V. 2968. P. 213–218.
- [4] Gavriilyuk A.I. // Ionics. 1998. V. 4. N 5–6. P. 372–382.
- [5] Gavriilyuk A.I. // Electrochimica Acta. 1999. V. 44. N 18. P. 3027–3037.
- [6] Gavriilyuk A.I. // 2001 International Semiconductor Device Research Symposium. Washington, December 5–7, 2001. IEEE. Symposium Proceedings. 2001. P. 55–58.

- [7] *James T.H.* The theory of the photographic process (4th ed.). N. Y., 1966. 465 p.
- [8] *Tani T.* // J. Imaging Sci. Technol. 2004. V. 48. N 3. P. 278–284.
- [9] *Lowe W.G., Jones J.E., Roberts H.E.* // Proc. Bristol Symposium. London, 1951. P. 112–123.
- [10] *Tani T.* // J. of Imaging Sci. Technol. 1997. V. 41. N 6. P. 577–588.
- [11] *Radhakrishna S., Hariharan K., Jagadeesh M.S.* // Journ. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 4883.
- [12] *Еришов Б.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 1–14.
- [13] *Ogura H., Ogura T.J.* // Imaging Sci. Technol. 1994. V. 38. N 3. P. 222–228.