

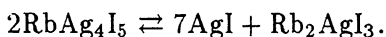
05;07
©1993**ФОТОХРОМИЗМ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ RbAg_4I_5** *А.И.Гаверилюк*

Как хорошо известно, RbAg_4I_5 является классическим суперионным проводником, и исследованию его свойств посвящено большое число работ.

В то же время RbAg_4I_5 — широкозонный материал ($E_g > 3.0$ эВ) с большой долей ионной составляющей связи, что указывает на предрасположенность к дефектообразованию под действием различных внешних факторов, таких, как например УФ-излучение. Высокая подвижность ионов (особенно ионов серебра) также увеличивает вероятность дефектообразования в RbAg_4I_5 .

В данной работе впервые показана возможность образования центров окраски в тонких пленках RbAg_4I_5 под действием УФ-излучения.

Соединение RbAg_4I_5 является термодинамически нестабильным. При комнатной температуре оно может разлагаться по формуле [1]:



Процесс разложения может ускоряться в атмосфере с повышенной влажностью [2]. Поэтому фаза AgI часто присутствует на поверхности как монокристаллов, так и пленок RbAg_4I_5 . Присутствие AgI легко определяется по полосе

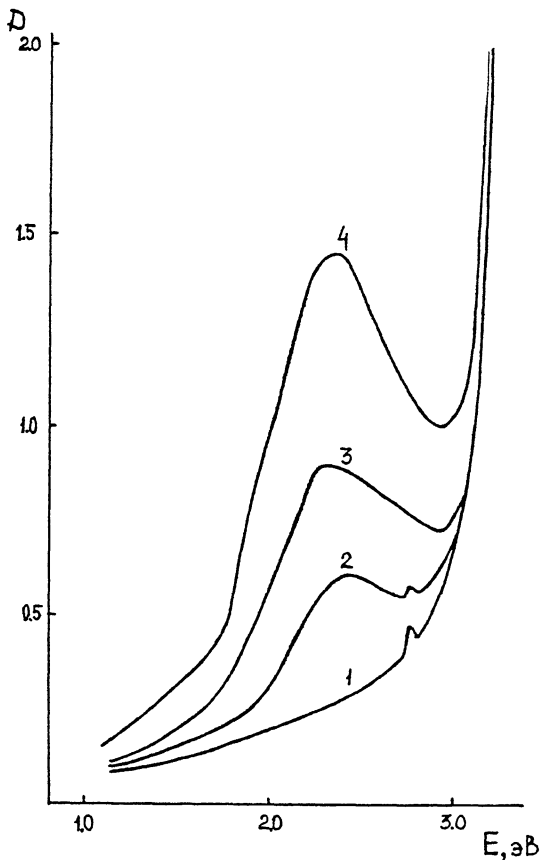
поглощения $E = 2.92$ эВ ($\lambda = 0.425$ мкм) [3]. Эта полоса связана с экситонным поглощением в AgI.

В данной статье не будет описана технология получения тонких пленок RbAg_4I_5 , поскольку это явится предметом отдельной публикации. Можно только отметить, что тонкие пленки были получены термическим испарением в вакууме порошка RbAg_4I_5 . Варьированием технологических режимов удавалось получить тонкие пленки RbAg_4I_5 с различным содержанием фазы AgI на поверхности, что определялось по интенсивности полосы при $E = 2.92$ эВ ($\lambda = 0.425$ мкм). Возможно получение тонких пленок, в спектрах которых названная полоса вообще отсутствует, а присутствуют только полосы при $E = 3.7$ эВ ($\lambda = 0.335$ мкм) и $E = 3.3$ эВ ($\lambda = 0.375$ мкм), связанные непосредственно с экситонным поглощением в RbAg_4I_5 . Эти пленки обладают наибольшей удельной проводимостью $\sigma = 0.3$ (ом·см) $^{-1}$, близкой по величине к удельной проводимости монокристаллов RbAg_4I_5 . Однако даже при больших дозах облучения этих пленок УФ светом изменения в их оптических спектрах незначительны.

По-иному ведут себя пленки, в спектрах которых наблюдается полоса поглощения, связанная с присутствием на их поверхности фазы AgI. В зависимости от термического режима испарения порошка RbAg_4I_5 полоса экситонного поглощения в поверхностной фазе AgI может смещаться от $E = 2.92$ эВ ($\lambda = 0.425$ мкм) до $E = 2.8$ эВ ($\lambda = 0.443$ мкм). При смещении полосы поглощения в область меньших энергий наблюдается также ее заметное уширение. Именно пленки RbAg_4I_5 , в спектрах которых присутствовала полоса при $E = 2.8$ эВ ($\lambda = 0.443$ мкм) и обладали наибольшей чувствительностью к УФ-излучению.

Это иллюстрирует рисунок, на котором представлены спектры оптической плотности пленок RbAg_4I_5 до облучения и после нескольких доз облучения УФ-светом. Для того чтобы избежать нежелательного фотоокисления поверхности пленок облучение проводилось в кювете с кварцевым окном. Кювета откачивалась до давления $p = 10^{-2}$ мм рт. ст. Источником облучения служила ртутная лампа высокого давления ПРК-4 мощностью 250 Вт.

Как видно из рисунка, в спектрах пленок после облучения появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом при $E = 2.34$ эВ ($\lambda = 0.53$ мкм). Присутствие подобной полосы в серебряно-галогенидных соединениях связано с образованием коллоидов серебра [4]. С ростом дозы УФ-облучения наблюдается также постоянное уменьшение интенсивности полосы поглощения при $E = 2.8$ эВ ($\lambda = 0.443$ мкм) вплоть до ее исчезновения.



Спектры оптической плотности D тонких пленок RbAg_4I_5 до и после облучения УФ светом. 1 — до облучения, 2 — время облучения 30 мин, 3 — время облучения 1.5 ч, 4 — время облучения 3 ч. Толщина пленки $d = 0.75$ мкм.

Максимальной фотохромной чувствительностью пленки RbAg_4I_5 обладали сразу после их приготовления. С течением времени при хранении в нормальных условиях их чувствительность быстро уменьшалась. Одновременно наблюдался сдвиг полосы поглощения при $E = 2.8$ эВ ($\lambda = 0.443$ мкм) в область больших энергий. Наименьшей чувствительностью обладали пленки, в спектрах которых полоса поглощения поверхностей фазы AgI находилась при $E = 2.92$ эВ ($\lambda = 0.425$ мкм). При облучении этих пленок УФ светом сначала наблюдалось “размягчение” полосы при $E = 2.92$ эВ ($\lambda = 0.425$ мкм): с ростом дозы облучения она постоянно смещалась в область меньших энергий. Лишь после того как положение этой полосы в спектре до-

стигало значения $E = 2.9$ эВ ($\lambda = 0.428$ мкм), начиналось формирование полосы при $E = 2.34$ эВ ($\lambda = 0.53$ мкм).

Согласно данным [5], полоса экситонного поглощения смещается в область меньших энергий тем сильнее, чем больше избыток серебра в AgI. Таким образом, фотохромная чувствительность пленок RbAg_4I_5 определяется, во-первых, присутствием на их поверхности фазы AgI, и, во-вторых, степенью разупорядочения этой фазы. Очевидно, что это может быть в том случае, когда центрами образования коллоидов серебра в RbAg_4I_5 являются атомы серебра, инжектированные из AgI. Эффективность инжекции атомов серебра из AgI в RbAg_4I_5 определяется положением уровня Ферми в AgI. Повышение уровня Ферми при разупорядочении фазы AgI определяет более эффективную инжекцию атомов серебра из AgI в RbAg_4I_5 . Кроме того, подвижность ионов серебра увеличивается по мере разупорядочения AgI [5], что также увеличивает эффективность инжекции.

При хранении пленок RbAg_4I_5 после приготовления в нормальных условиях происходит упорядочение поверхностной фазы AgI, что регистрируется по смещению экситонной полосы поглощения в область больших энергий. При этом фотохромная чувствительность пленок уменьшается. Световая энергия в этом случае тратится сначала на разупорядочение кристаллической решетки поверхностной фазы AgI. Только по достижении определенной степени разупорядоченности решетки AgI начинает осуществляться инжекция атомов серебра из AgI в RbAg_4I_5 и образование коллоидов серебра в RbAg_4I_5 . Детальное описание механизма образования центров окраски в пленках RbAg_4I_5 будет представлено в следующей публикации.

В заключение автор выражает благодарность Ф.А.Чудновскому за поддержку и интерес к работе, а также М.М.Афанасьеву и Ю.М.Гербштейну за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] *Topol L.E., Owens B.B.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. N 6. P. 2106–2111.
- [2] *Андреев В.Н., Гоффман В.Г.* // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 11. С. 3480–3482.
- [3] *Курдюмова Р.Н., Свиридов Д.Т.* // Кристаллография. 1967. Т. 12. В. 4. С. 733–734.
- [4] *Compton W.D., Shulman J.H.* Color Centers in Solids. N.Y., 1962. P. 256.
- [5] *Картужанский А.А., Кудряшова А.К., Бармасов А.В., Резников В.А.* // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. В. 2. С. 332–335.

Физико-технический
институт им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
10 сентября 1993 г.
