

07

Механизм образования центров окраски при фотоинжекции водорода в наноразмерных пленках MoO_3

© А.И. Гаврилюк, М.М. Афанасьев

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

Поступило в Редакцию 16 сентября 2008 г.

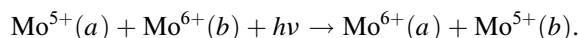
Исследовалось образование парамагнитных Mo^{5+} центров, возникающих в сильно неупорядоченных пленках MoO_3 в результате фотоинжекции водорода при комнатной и гелиевых температурах. При комнатной температуре концентрация Mo^{5+} парамагнитных центров очень быстро достигает насыщения, в то время как при гелиевой температуре она постоянно растет в течение всего процесса фотоинжекции. При гелиевых температурах обнаружены свободные радикалы, возникающие из-за отщепления водородных атомов от адсорбированных молекул (доноров водорода). Скорость их образования падает в ~ 2 раза за время облучения, в то время как скорость образования Mo^{5+} центров уменьшается более чем на порядок во время облучения пленок. Эта разница в поведении связана с образованием парных $[\text{Mo}^{5+}\text{Mo}^{5-}]$ центров.

PACS: 81.05.-t

MoO_3 — интенсивно исследуемый материал, применяемый в электрохромных и фотохромных системах [1]. Исследовалась фотоинжекция водорода (ФИВ) в пленках MoO_3 . Она осуществляется под действием света с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны MoO_3 . Водород отщепляется от молекул, предварительно адсорбированных на поверхности оксида и играющих роль доноров водорода [2]. Появление фоторожденной дырки вблизи адсорбционного комплекса позволяет осуществить перенос водородного атома между молекулой и поверхностью оксида. Эта реакция подробно исследовалась [2] и относится к реакциям переноса электрона, сопровождаемого переносом протона, PCET (proton-coupled electron transfer) [3].

Рассмотрено образование центров окраски при внедрении водородных атомов в структуру MoO_3 . Попадая в оксид, атомарный водород отдает электрон катиону молибдена, превращаясь в протон, который

связывается с помощью водородной связи с одним из кислородных атомов [2]. Образуются центры Mo^{5+} и полоса поглощения из-за перехода электрона под действием света между катионами Mo^{5+} и Mo^{6+} [1]:



Пленки MoO_3 были нанесены термическим испарением порошка в парах молекул-доноров водорода, в качестве которого использовался диметилформамид $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (ДМФА) [2]. Полученные пленки обладают макропористым строением с диаметром пор ~ 100 нм, с характерным размером зерна ~ 250 нм, составленным из более мелких зерен нерегулярной формы с размером ~ 20 нм [2]. Поверхность пленок сильно неоднородна, что предопределяет наличие поверхностных центров, обладающих разной реакционной способностью для переноса водородного атома. ИК-спектроскопия показала, что доминирующим структурным мотивом пленок является молибден-кислородный тетраэдр [2]. Нанесение пленок в парах тяжелых молекул затрудняет полимеризацию (создание связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) циклических тетраэдрических молекул пара MoO_3 и приводит к созданию сильно неупорядоченной структуры пленок.

ФИБ в пленках осуществлялась облучением пленок полным спектром ртутной лампы ПРК-4 мощностью 250 W в проточном криостате фирмы „Oxford Instrument“ как при комнатной температуре, так и при температуре 5 K. Для удобства сравнения результатов измерение ЭПР спектров осуществлялось в обоих случаях при 5 K с помощью ЭПР спектрометра РЭ 1306. При облучении как при комнатной температуре, так и при 5 K появляется сигнал ЭПР при g -факторе $g = 1.92$ (рис. 1, *a*), что характерно для парамагнитного иона Mo^{5+} [4-6]. Для удобства анализа приводится и спектр поглощения радиочастотного сигнала, полученный интегрированием сигнала ЭПР (рис. 1, *b*); он не является элементарным и может быть аппроксимирован двумя гауссианами, одной широкой и одной узкой, что можно связать с ионом Mo^{5+} , находящимся в различных координациях в сильно неупорядоченных пленках MoO_3 . Преимуществом данного вида пленок является возможность проведения ФИБ при очень низких температурах [2].

Когда ФИБ проводится при 5 K, появляется еще один сигнал ЭПР при $g = 2.001$ (рис. 2), который никогда не появляется в случае

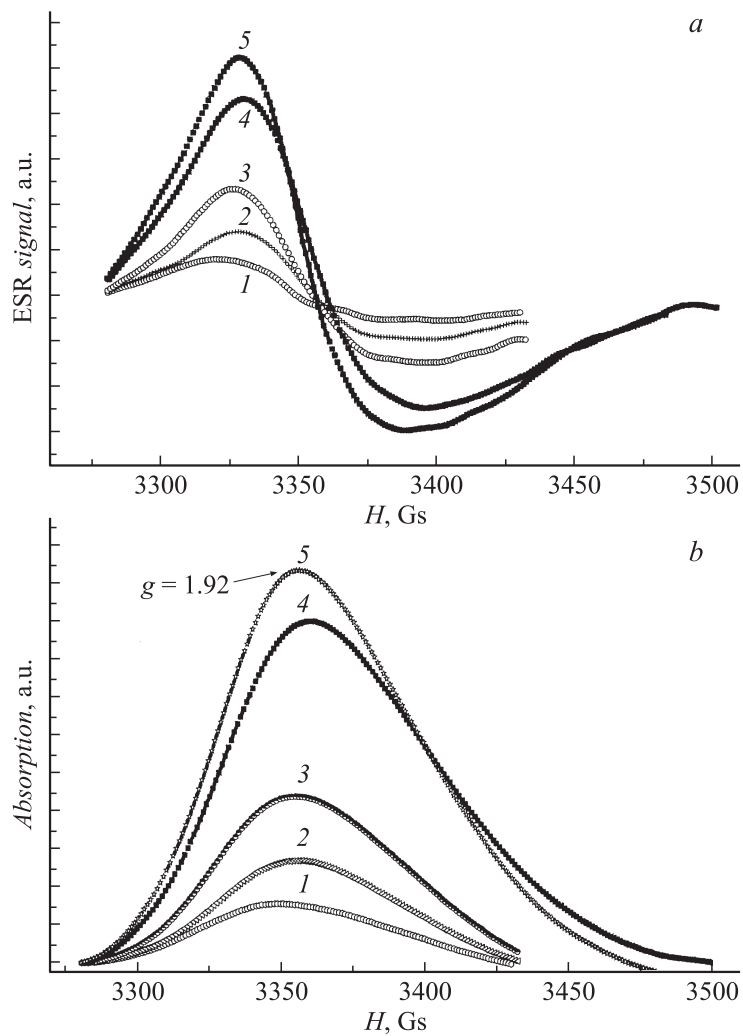


Рис. 1. Спектры сигнала ЭПР (а) и поглощения СВЧ-излучения (b) парамагнитных ионов Mo^{5+} , образующихся в пленках MoO_3 в результате УФ-облучения, время облучения t : 1 — 3 min, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 100, 5 — 160 min. Толщина пленок $1 \mu\text{m}$.

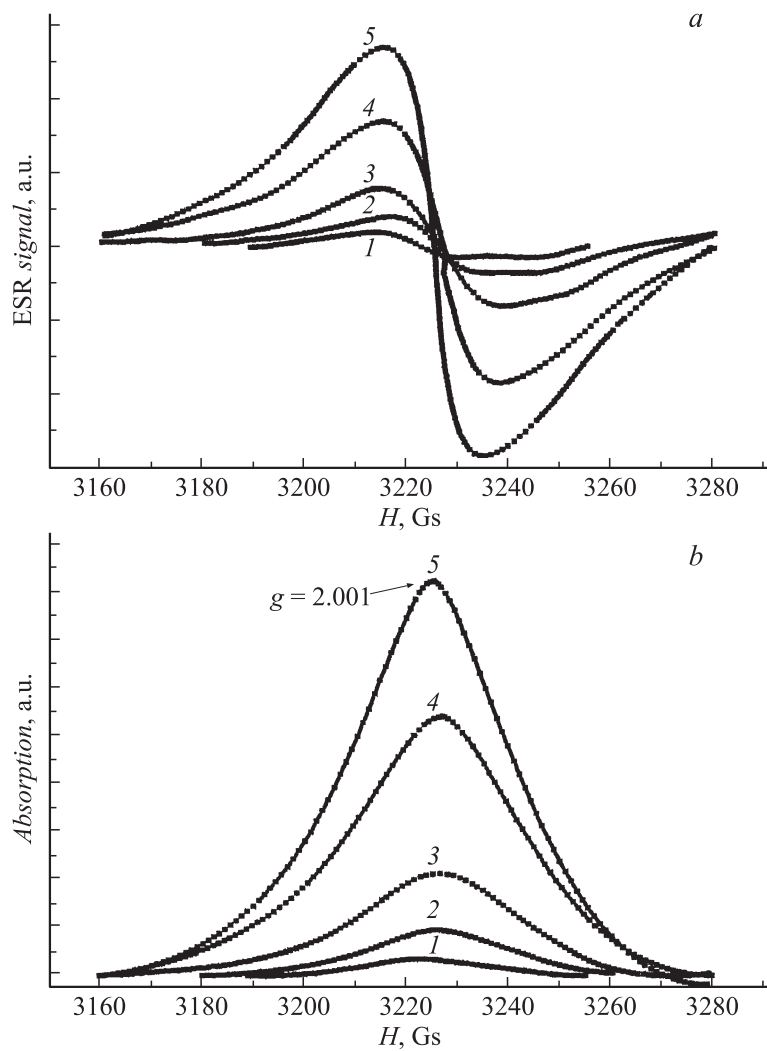


Рис. 2. Спектры сигнала ЭПР (*a*) и поглощения СВЧ-излучение (*b*) свободных радикалов, образующихся в пленках MoO_3 в результате УФ-облучения. Время облучения t : 1 — 3 min, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 100, 5 — 160 min. Толщина пленок $1 \mu\text{m}$.

проведения ФИВ при комнатной температуре. Если после облучения при 5 К нагреть образец до комнатной температуры, то сигнал исчезает в течение нескольких часов. Этот сигнал относится к свободным радикалам, образовавшимся после отщепления водородных атомов от молекул ДМФА. Известно [2], что ФИВ осуществляется в основном за счет отщепления водородного атома от СНО-группы молекулы ДМФА, хотя возможен и последующий перенос водородного атома между $-\text{CH}_3$ и $-\text{C}=\text{O}$ группами в открытой системе, энергия в которую доставляется световыми квантами.

Спектры поглощения интегрировались вторично и величина интегралов S в относительных единицах в зависимости от времени облучения t построена на рис. 3, *a*. Здесь же построены производные этих интегралов dS/dt от времени облучения t , отражающие кинетику ФИВ (рис. 3, *b*). Получен парадоксальный результат: при комнатной температуре сначала наблюдается значительно более быстрый рост сигнала ЭПР, чем при 5 К, но затем скорость образования Mo^{5+} центров быстро падает практически до нуля (рис. 3, *b*). При 5 К наблюдается непрерывный рост числа Mo^{5+} центров (рис. 3, *a*). Скорость их образования dS/dt также падает, но остается на уровне, который позволяет получить концентрацию Mo^{5+} в ~ 2 раза больше, чем при проведении ФИВ при комнатной температуре (рис. 3, *b*).

Второй парадокс — кинетика образования свободных радикалов. Скорость появления свободных радикалов в начале облучения на порядок меньше, чем для Mo^{5+} центров. За время облучения она падает \sim в 2 раза, в то время как скорость образования Mo^{5+} ионов — более чем в 20 раз (рис. 3, *b*).

В [7,8] показана возможность образования при ФИВ в пленках MoO_3 трех центров: парамагнитного объемного, парамагнитного поверхностного и диамагнитного поверхностного, состоящего из пары катионов Mo^{5+} , образующих общую орбиталь, на которой находятся два электрона с антипараллельными спинами.

Существование спаренного состояния в соединениях переходных металлов подтверждено экспериментально и теоретически [9,10]. Для его возникновения необходимо выполнить работу по смещению катионов навстречу друг другу, что легче осуществляется при комнатной температуре. При низких температурах этот процесс затруднен, поэтому здесь можно достичь большей концентрации Mo^{5+} центров, чем при комнатной температуре.

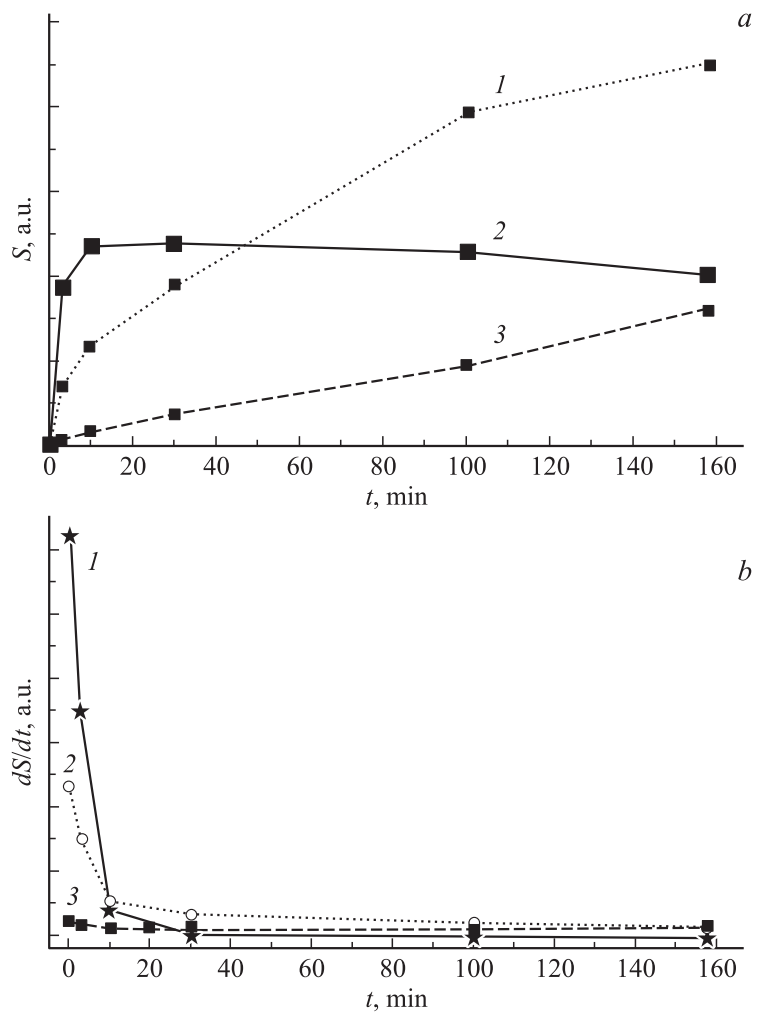


Рис. 3. Зависимость интегрального поглощения (а) и относительной скорости образования центров (b) от времени: 1 — для Mo^{5+} центров при гелиевой температуре, 2 — для Mo^{5+} центров при комнатной температуре, 3 — для свободных радикалов при гелиевой температуре.

Можно сравнить относительные скорости образования dS/dt для Mo^{5+} центров при различных температурах (рис. 3, *b*). В начале облучения при комнатной температуре эта скорость в ~ 3 раза выше, чем при гелиевых температурах, но быстро падает практически до нуля. При гелиевых температурах это падение скорости не столь значительно, что позволяет достичь более высокой концентрации Mo^{5+} центров.

Можно заметить слабую зависимость скорости образования свободных радикалов dS/dt от времени облучения t (рис. 3, *b*). За время облучения она падает всего в ~ 2 раза, а скорость образования Mo^{5+} центров уменьшается более чем на порядок (рис. 3, *b*). Свободные радикалы метастабильны, стабилизируются только при гелиевых температурах и быстро исчезают при отогреве облученного образца до комнатной температуры в темноте (без доставки энергии в систему). Энергия, доставляемая в систему фотонами, поглощается в пленке неравномерно: число поглощенных фотонов экспоненциально убывает с толщиной пленки. Спектр излучения ртутной лампы содержит ряд полос; фотоны с большей энергией поглощаются преимущественно у поверхности пленки. Сильно неупорядоченная структура и плохие контакты между зернами затрудняют распространение поглощенной энергии в глубь пленок, что позволяет сохранять ее неравномерное распределение. Можно предположить, что при облучении при низкой температуре метастабильные свободные радикалы сохраняются в глубинных слоях пленки вблизи подложки и разрушаются в слоях, близких к поверхности. Слабая зависимость dS/dt от t для свободных радикалов означает, что в этих слоях dS/dt практически не зависит от концентрации Mo^{5+} центров.

Между тем в микрокристаллических пленках рост концентрации инжектированных центров приводит к падению скорости реакции из-за уменьшения времени жизни фоторожденных дырок с повышением уровня Ферми [11], что типично для фотореакций, ведомых дырками [12]. В нашем случае в сильно неупорядоченных наноструктурных пленках MoO_3 , обладающих огромной удельной поверхностью, скорость образования Mo^{5+} центров слабо зависит от времени жизни фоторожденных дырок. Очевидно, возможно создание условий, когда Mo^{5+} центры сохраняются, если поглощенной энергии недостаточно для возникновения искажений в структуре, что необходимо для создания парных центров $[\text{Mo}^{5+}\text{Mo}^{5+}]$.

Это возможно в некоторых слоях в глубине пленок при гелиевых температурах. В этих же слоях стабилизируются свободные радикалы при гелиевых температурах, и именно эти слои обеспечивают постоянный рост концентрации Mo^{5+} центров во время облучения при гелиевых температурах. Заметна тенденция к выравниванию скоростей образования свободных радикалов и Mo^{5+} центров при больших временах облучения (рис. 3, *b*). Можно предположить, что вторичные реакции приводят к исчезновению свободных радикалов при комнатной температуре.

Концентрация Mo^{5+} центров в пленках после облучения при комнатной температуре не изменяется при хранении пленок в безкислородной среде, в то время как при облучении пленок при гелиевых температурах и отогреве образцов до комнатной температуры их концентрация постепенно уменьшается в течение ~ 2 суток, примерно до 1/3 от достигнутой при облучении, а затем стабилизируется на этом уровне, при хранении в атмосфере газообразного гелия. Очевидно, что существуют два канала исчезновения Mo^{5+} центров: они могут вступать в реакции со свободными радикалами или образовывать спаренные состояния $[\text{Mo}^{5+}\text{Mo}^{5+}]$.

Список литературы

- [1] *Granqvist C.G.* Handbook of inorganic electrochromic materials. Elsevier, 1995.
- [2] *Gavrilyuk A., Tritthart U., Gey W.* // *Phil. Mag.* 2007. V. 87. P. 4519.
- [3] *Cukier R.I., Nocera D.G.* // *Annual Rev. Phys. Chem.* 1998. V. 49. P. 337.
- [4] *Deb S.K., Chopoorian J.A.* // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 4818.
- [5] *Deb S.K.* // *Proc. Royal Soc. A.* 1968. V. 304. P. 211.
- [6] *Anwar M., Hogarth C.A., Lott K.A.K.* // *J. Materials Science.* 1989. V. 24. P. 1660.
- [7] *Tritthart U., Gavrilyuk A., Gey W.* // *Solid State Communications.* 1998. V. 105. P. 653.
- [8] *Tritthart U., Gey W., Gavrilyuk A.I.* // *Ionics.* 1998. V. 4. P. 299.
- [9] *Anderson P.W.* // *Phys. Rev. Letters.* 1975. V. 34. P. 953.
- [10] *Mestl G., Verbruggen N.F.D., Bosch E., Knozinger H.* // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 2961.
- [11] *Gavrilyuk A.I.* // *Electrochimica Acta.* 1999. V. 44. P. 3027.
- [12] *Morrison S.R.* The Chemical Physics of Surface. New York: Plenum Press, 1977.