

03;07;11

## Усиление фотохромизма в пленках AgCl с помощью фотоинжекции водорода

© А.И. Гаврилюк

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

Поступило в Редакцию 17 октября 2008 г.

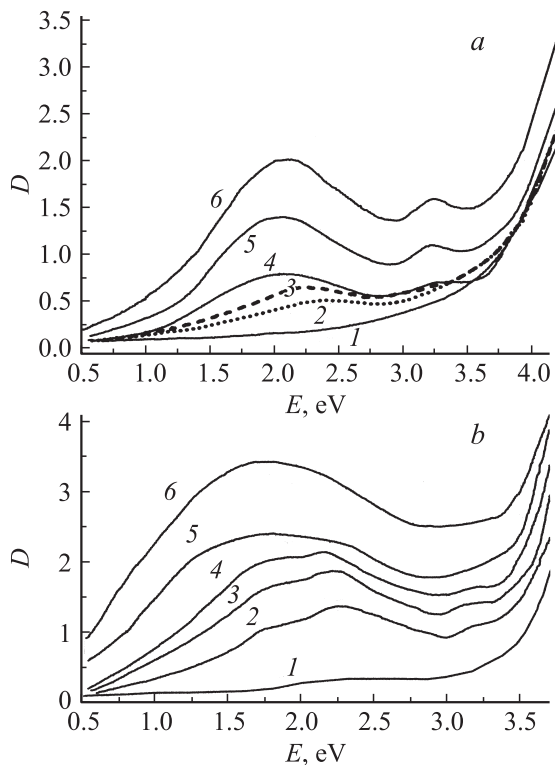
Использование пленочной двухслойной структуры AgCl–WO<sub>3</sub> позволило существенно усилить фотохромный эффект в тонких пленках AgCl. При облучении поверхности пленок WO<sub>3</sub> атомы водорода отщепляются от водородосодержащих молекул, предварительно адсорбированных на поверхности оксида, а затем перетекают на поверхность пленок AgCl и осуществляют водородную сенсбилизацию поверхности галоида одновременно с облучением. Это приводит к ускорению фотолиза в пленках AgCl.

PACS: 81.05.-t

Фотохромизм в галоидах серебра при облучении квантами света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, вызван фотолизом этих материалов и появлением оптического поглощения поверхностными плазмонами в металлических коллоидах фотолитического серебра [1]. Процессы фотолиза в „чистых“ галоидах серебра исследованы недостаточно, хотя интерес к ним растет, что связано с разработкой новых технологий получения наноразмерных частиц Ag.

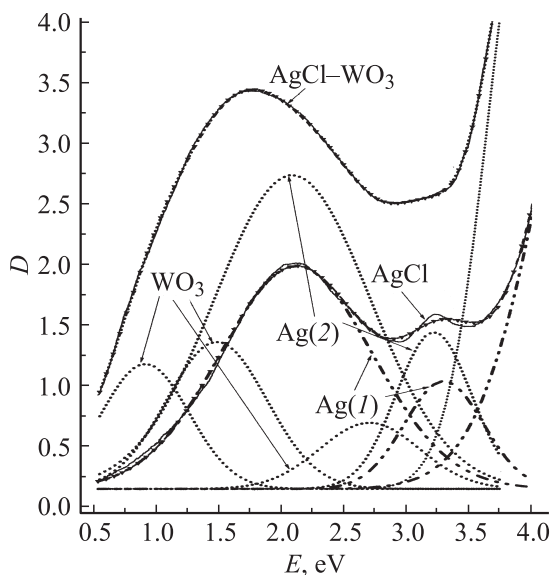
AgCl проявляет большую склонность к фотолизу по сравнению с AgI как из-за непрямозонной структуры энергетических зон и большего времени жизни фотовозбужденного состояния, так и из-за значительной энергии связи Ag–Ag между интерстициалом Ag<sup>+</sup> и катионом решетки по сравнению с энергией связи Ag–I [2–5]. Поэтому фотохромный эффект наблюдается в пленках AgCl при их облучении квантами света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны галоида.

Фотохромизм в пленках AgCl иллюстрирует рис. 1, а. Пленки AgCl наносились термическим испарением в вакууме на подложки при комнатной температуре. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре с помощью ртутной лампы ПРК-4 мощностью 250 W в герметичной кювете, которая откачивалась до давления 10<sup>-2</sup> mm Hg.



**Рис. 1.** Спектры оптической плотности  $D$  до и после облучения УФ-светом:  $a$  — для пленки AgCl: 1 — до облучения; 2 — после облучения, время облучения  $t = 10$  min; 3 —  $t = 30$  min; 4 —  $t = 60$  min; 5 —  $t = 180$  min; 6 —  $t = 600$  min, толщина пленки  $d = 1.77 \mu\text{m}$ ;  $b$  — для ГС AgCl-WO<sub>3</sub>: 1 — до облучения; 2 — после облучения, время облучения  $t = 30$  min; 3 —  $t = 60$  min; 4 —  $t = 120$  min; 5 —  $t = 240$  min; 6 —  $t = 600$  min, толщина пленки: AgCl —  $d = 0.7 \mu\text{m}$ , WO<sub>3</sub> —  $d = 0.6 \mu\text{m}$ .

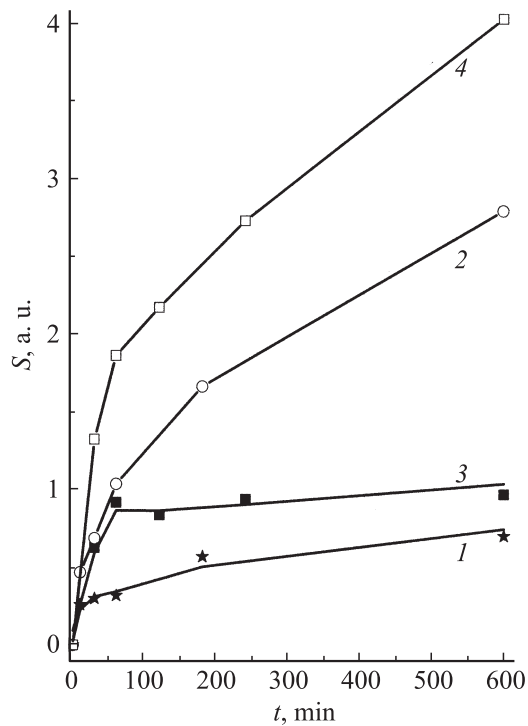
При облучении пленок возникают две полосы поглощения с максимумами при  $E_{\text{max}} = 2.13\text{--}2.25$  eV и  $E_{\text{max}} = 3.2\text{--}3.3$  eV. Широкая полоса поглощения с  $E_{\text{max}} = 2.15\text{--}2.25$  eV связывается с поверхностными плазмонами в коллоидах фотолитического серебра [6,7]. Эксперименты, проведенные с пленками различной толщины, позволили установить,



**Рис. 2.** Примеры разложения на гауссовы составляющие спектров фотоиндуцированной оптической плотности  $D$  для пленки AgCl (кривая обозначена AgCl) и ГС AgCl-WO<sub>3</sub> (кривая обозначена AgCl-WO<sub>3</sub>). Полосы поглощения серебряных частиц в пленке AgCl обозначены как Ag(1), а в ГС AgCl-WO<sub>3</sub> как Ag(2). Примеры разложения выполнены для кривых *б* рис. 1, *а* и *б*.

что полоса поглощения при  $E_{\max} = 3.2-3.3$  eV принадлежит другим фотолитическим образованиям, так называемым „магическим“ кластерам серебра, которые являются относительно стабильными из-за их особой электронной и пространственной структуры [8]. Спектры оптической плотности  $D$  пленок, возникшие после облучения УФ-светом, могут быть разложены на две гауссовы кривые. Пример разложения представлен на рис. 2 (кривая AgCl). На основе разложения получены зависимости интегралов поглощения  $S$  для двух полос, связанных с частицами Ag (в отн. ед.) от времени облучения  $t$  (рис. 3).

Для усиления фотохромного эффекта в пленках AgCl была использована гетероструктура (ГС) AgCl-WO<sub>3</sub>. Технология изготовления подобных ГС и принцип их работы были описаны ранее [6,9]. Водородные атомы отщеплялись от адсорбированных на поверхности

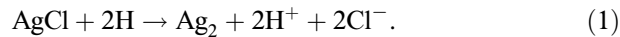


**Рис. 3.** Зависимости интегралов поглощения  $S$  от времени облучения  $t$  для полос поглощения, связанных с образованием серебряных коллоидов и кластеров: 1 — для кластеров в пленке AgCl, 2 — для коллоидов в пленке AgCl, 3 — для кластеров в ГС AgCl–WO<sub>3</sub>, 4 — для коллоидов в ГС AgCl–WO<sub>3</sub>.

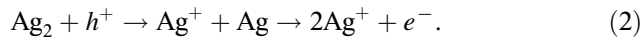
WO<sub>3</sub> молекул органических соединений при возбуждении ее фотонами с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, и передаче этого возбуждения адсорбированной молекуле [10]. Эта реакция подробно исследовалась и относится к реакциям переноса электрона, сопровождаемого переносом протона, PCET (proton-coupled electron transfer) [10]. Первоначально осуществлялся фотостимулированный перенос водородных атомов от молекулы к поверхности оксида; затем водородные атомы мигрировали через WO<sub>3</sub>, достигая поверхности галоида. Пленки WO<sub>3</sub> приготавливались достаточно тонкими, чтобы облучение поверхности

галоида осуществлялось одновременно с притоком к ней водородных атомов.

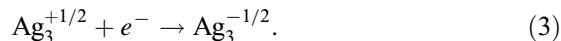
Водородные атомы осуществляют сенсбилизацию поверхности пленок AgCl. Реакция образования центров водородной сенсбилизации может быть выражена [11]:



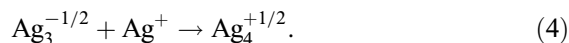
В зависимости от узла на поверхности зерна, на котором возникают центры  $\text{Ag}_2$ , они могут либо захватывать фотодырки, либо стать ловушками для фотоэлектронов [12]. Реакция  $R$ -центра, димера  $\text{Ag}_2$ , возникающего на нейтральном узле поверхности зерна, с фотодыркой  $h^+$  приводит к образованию двух междоузельных ионов серебра и свободного электрона  $e^-$  [13]:



Димер атомов серебра, возникающий на положительно заряженном кинк-узле зерна ( $P$ -центр), ведет себя как  $\text{Ag}_3^+$  на отрицательном кинк-узле поверхности зерна, или, точнее, как  $\text{Ag}_3^{+1/2}$ , так как заряд кинк-узла составляет половину заряда электрона [14]. Такой  $P$ -центр действует как центр захвата фотоэлектронов [14]:



Центр  $\text{Ag}_3^{-1/2}$  может затем захватить подвижный междоузельный ион серебра  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  ионы и электроны, и  $P$ -центры, вырастающие при облучении до серебряных частиц. Облучение ГС проводилось в герметичной кювете, которая откачивалась до давления  $10^{-2}$  mm Hg, после чего напускались пары метанола, давление которых составляло

30 mm Hg. Спектры оптической плотности  $D$  до и после облучения представлены на рис. 1, *b*. Очевидно, что для ГС возникновение оптического поглощения связано с двойным фотохромизмом. Водородные атомы, отщепленные в результате фотохимической реакции от молекул метанола, инжектируются в пленку  $WO_3$ , что приводит к возникновению оптического поглощения из-за переноса электрона под действием света между катионами  $W^{5+}$  и  $W^{6+}$  [15]. Эти же водородные атомы достигают поверхности  $AgCl$  и осуществляют ее сенсibilизацию, что ускоряет фотолиз пленок  $AgCl$ . Для получения данных по кинетике фотолиза в ГС спектры оптической плотности  $D$  разлагались на гауссовы составляющие. Для разложения была использована модель, разработанная ранее, согласно которой [16] поглощение, возникающее в  $WO_3$  при инжекции водородных атомов, связано с образованием трех центров поглощения, а именно: объемного центра  $W^{5+}$ , поверхностного центра  $W^{5+}$  и поверхностного диамагнитного центра, состоящего из двух спаренных катионов [ $W^{5+}W^{5+}$ ]. Поэтому спектры оптической плотности  $D$  разлагались на пять гауссовых составляющих, две из которых связаны с фотолитическими серебряными частицами, а три — с образованием низковалентных катионов в  $WO_3$ . Пример разложения представлен на рис. 2 (кривая  $AgCl-WO_3$ ). На основе произведенных разложений определены интегралы поглощения  $S$  для частиц  $Ag$ . Зависимость  $S = f(t)$ , где  $t$  — время облучения, представлена на рис. 3. Использование ГС ведет к увеличению скорости роста как для коллоидов, так и для кластеров серебра в течение всего времени облучения по сравнению с облучением „чистых“ пленок  $AgCl$  в вакууме и позволяет достичь большей концентрации фотолитического серебра (рис. 3). Водородная сенсibilизация пленок  $AgCl$ , осуществленная одновременно с облучением их поверхности, приводит к значительному ускорению фотолиза и увеличению фотохромной чувствительности пленок  $AgCl$ . Фактически создана новая фотохромная среда, в которой проявляются два вида фотохромизма: фотохромизм в пленках  $WO_3$ , возникающий из-за инжекции водородных атомов, отдающих электроны катионам  $W^{6+}$ , превышая их в  $W^{5+}$  центры, и фотохромизм в пленках  $AgCl$ , который значительно усилен сенсibilизацией водородными атомами поверхности галоида.

Облучение ГС в вакууме (без специально подобранных водородосодержащих молекул, адсорбированных на поверхности  $WO_3$ ) вызывает слабый фотохромизм, возникающий из-за водородных атомов, отщепленных от молекул воды и органических соединений, которые неконтро-

лируемым образом адсорбировались на поверхности при изготовлении ГС или из атмосферы. Этот „дикий“ фотохромизм гораздо слабее, чем в случае, когда используются специально подобранные молекулы (в данном случае — метанол), адсорбирующиеся на поверхности оксида в больших концентрациях. Поэтому фотолиз в ГС AgCl–WO<sub>3</sub> при облучении в вакууме или на воздухе идет значительно медленнее, чем при использовании молекул метанола.

Важно подчеркнуть, что ГС, состоящие из пленок галоидов серебра и пленок WO<sub>3</sub> теряют фотохромную светочувствительность почти до нуля при хранении в нормальных условиях как в вакууме, так и на воздухе в течение нескольких дней после их приготовления, в то время как пленки-свидетели WO<sub>3</sub>, полученные термическим испарением на кварцевые подложки в одном технологическом цикле с ГС, чувствительности не теряют. Полная потеря чувствительности пленок WO<sub>3</sub> означает, что они теряют ее не только на границе AgCl–WO<sub>3</sub>, но и на поверхности. Следовательно, существует медленный ионный процесс, который наблюдается по всей толщине пленки WO<sub>3</sub>, и можно сделать предварительное предположение, что этот процесс связан с диффузией атомов серебра, так как хорошо известно, что эти ионы обладают высокой подвижностью в галоидах. Поэтому эксперименты всегда проводились со свежеприготовленными образцами.

Использование ГС AgCl–WO<sub>3</sub> дало возможность соединить два знаменитых фотопроцесса: перенос электрона, сопровождаемый переносом протона (РСЕТ), и фотолиз в галоидах серебра. Также наблюдались два вида фотохромизма, что позволило объединить фотохромные характеристики обоих материалов. Таким образом, еще раз показана исключительная важность исследования поведения атомарного водорода, который часто действует как латентный катализатор многих поверхностных реакций.

## Список литературы

- [1] *Mott N.F., Gurney R.W.* Electronic processes in ionic crystal. Oxford, 1948.
- [2] *Matsunaga K., Tanaka I., Adachi H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1998. V. 67. P. 2027.
- [3] *Scop P.* // Phys. Rev. 1965. V. 139. P. A934.
- [4] *Bassani F., Knoch R.S., Fowler W.B.* // Phys. Rev. 1965. V. 137. P. A1217.
- [5] *Kunz A.B.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 2070.
- [6] *Gavrilyuk A.I.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. N 195412 (13 pages).

- [7] *Gavrilyuk A.I., Lanskaya T.G.* // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2337.
- [8] *Ерусов Б.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 1.
- [9] *Alexander Gavrilyuk* // Proc. SPIE. 1997. V. 2968. P. 213.
- [10] *Gavrilyuk A., Tritthart U., Gey W.* // Philosophical Magazine. 2007. V. 87. P. 4519.
- [11] *James T.H.* The theory of the photographic process (4th ed.). N.Y., 1966.
- [12] *Tani T.* // J. Imaging Sci. Technol. 2004. V. 48. N 3. P. 278.
- [13] *Lowe W.G., Jones J.E., Roberts H.E.* // Proc. Bristol Symposium. London, 1951. P. 112–123.
- [14] *Tani T.* // J. of Imaging Sci. Technol. 1997. V. 41. N 6. P. 577.
- [15] *Gavrilyuk A.I.* // Electrochimica Acta. 1999. V. 44. N 18. P. 3027.
- [16] *Gavrilyuk A.I.* // NATO science series. 3. High Technology. 2000. V. 77. P. 427.