

05:07  
©1993

## ФОТОИНЖЕКЦИЯ ВОДОРОДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $RbAg_4I_5$

*А.И.Гаврилюк*

Инжекция водорода в результате действия света (фотоинжекция водорода) может осуществляться в целом ряде оксидов переходных металлов  $[1-5]$ . Известны два способа фотоинжекции водорода.

По первому способу фотоинжекция водорода осуществляется непосредственно в оксид переходного металла, на поверхности которого адсорбированы молекулы органических соединений, играющих роль источника водородных атомов. Возбуждение поверхности оксида квантами света приводит к диссоциации адсорбированных молекул и отщеплению от них водородных атомов. Атомы водорода инжектируются в оксид и изменяют его параметры  $[1-3]$ . Для реализации этого способа оксид должен обладать большой удельной поверхностью, высокой кислотностью Льюиса, специфическими каталитическими свойствами, позволяющими адсорбированным молекулам эффективно взаимодействовать с поверхностью. Очевидно, что далеко не все оксиды переходных металлов удовлетворяют этим требованиям. Для расширения списка соединений, в которых возможна фотоинжекция водорода, можно использовать другой способ инжекции.

При втором способе фотоинжекция водорода осуществляется с помощью двухслойной структуры, например, такой, которая изображена на рис. 1. Верхним слоем структуры служит оксид, в который инжекция водорода осуществляется по описанной выше методике. Затем, при выполнении ряда условий  $[4,5]$ , инжектированные водородные атомы мигрируют в нижний слой, изменяя его параметры. Этот способ инжекции получил название "фотоспилловер водорода"  $[5]$ .

В данной работе впервые с помощью фотоспилловера была осуществлена фотоинжекция водорода в  $RbAg_4I_5$ . Это соединение является классическим суперионным проводником и обладает при комнатной температуре "расплавленной" подрешеткой серебра, в которой имеется большое число свободных узлов, способных принять водородные атомы.

Пленочная структура, изображенная на рис. 1, изготавливалась с помощью термического вакуумного испарения.

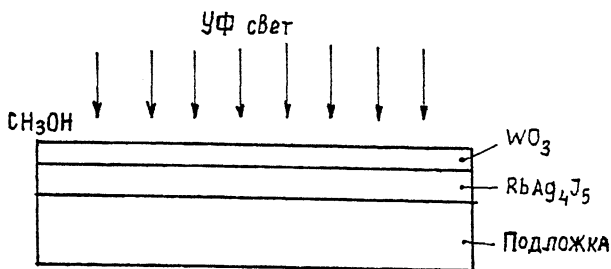


Рис. 1. Пленочная структура для фотоинъекции водорода в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Толщина пленки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$   $d = 1.0$  мкм, толщина пленки  $\text{WO}_3$   $d = 0.3$  мкм.

На кварцевую подложку последовательно наносились тонкие пленки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и  $\text{WO}_3$ .

После изготовления эта структура помещалась в герметическую кювету с кварцевым окном. Кювета откачивалась до давления  $p = 10^{-2}$  мм рт.ст., после чего в нее напускались пары метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Давление паров  $\text{CH}_3\text{OH}$  составляло  $p = 40$  мм.рт., затем осуществлялось облучение структуры нефильтрованным светом ртутной лампы мощностью 250 Вт.

Как известно [1,2], при данном процессе происходит фотостимулированное отщепление атомов водорода от адсорбированных на поверхности оксида молекул  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Водородные атомы инжектируются в аморфную пленку  $\text{WO}_3$  с образованием водородовольфрамовых бронз  $\text{H}_x\text{WO}_3$ .

На рис. 2 представлены спектры оптической плотности пленочной двухслойной структуры до ее облучения (кривая 1) и после нескольких доз УФ облучения (кривые 2-5) в парах  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Как видно из рис. 2, исходный спектр содержит слабые полосы поглощения с максимумами при  $E = 1.24$  эВ ( $\lambda = 1.0$  мкм) и  $E = 2.92$  эВ ( $\lambda = 0.425$  мкм).

Широкая полоса поглощения с максимумом при  $E = 1.24$  эВ связана с переходами электронов под действием света между катионами разной валентности  $\text{W}^{5+}$  и  $\text{W}^{6+}$  в пленке  $\text{WO}_3$  [2]. Интенсивность этой полосы увеличивается с ростом дозы УФ облучения (кривые 2-5), то есть с ростом концентрации инжектированного водорода в  $\text{WO}_3$  [2].

Характеристичная полоса поглощения с максимумом при  $E = 2.92$  эВ небольшой интенсивности обусловлена экситонным поглощением в  $\text{AgI}$  [6]. Фаза  $\text{AgI}$  практически всегда присутствует в кристаллах и пленках  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , так как суперионный проводник не является термодинамически стабильным соединением и может разлагаться при комнатной

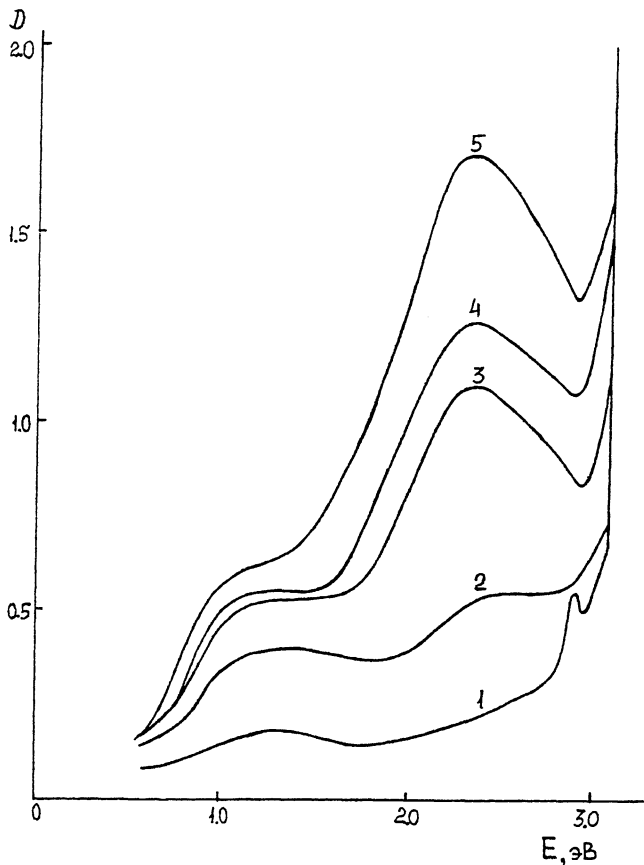
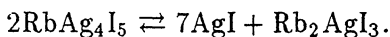


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической плотности  $D$  пленочной гетероструктуры  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-WO}_3$ . 1 — до облучения УФ светом, 2 — время облучения 30 минут, 3 — время облучения 2 ч, 4 — время облучения 3 ч, 5 — время облучения 5 ч.

температуре по формуле [7]:



Резкий рост поглощения в спектре пленочной структуры для  $E > 3$  эВ обусловлен краем собственного поглощения более узкозонного материала  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

Наиболее удивительным фактом является появление после облучения в спектрах пленочной структуры полосы поглощения с максимумом при  $E = 2.34$  эВ ( $\lambda = 0.53$  мкм). Подобная полоса поглощения является типичной для целого ряда серебросодержащих соединений и связана с образованием коллоидов серебра [8]. В данном случае появление полосы с максимумом при  $E = 2.34$  эВ связано с фотоинжекцией водорода в  $\text{WO}_3$ , поскольку при отсутствии источника

водородных атомов (молекул  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) эта полоса при облучении пленочной структуры УФ светом не появляется.

Таким образом, фотоинжекция водорода в  $\text{WO}_3$  приводит к образованию коллоидов серебра в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Очевидно, что это возможно лишь в случае диффузии инжектированного водорода из  $\text{WO}_3$  в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Условием для миграции водородных атомов из  $\text{WO}_3$  в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  является меньшая величина работы выхода электронов для  $\text{WO}_3$  по сравнению с  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [4,5]. Понятно, что в данном случае это условие выполняется, если не в исходной структуре, то уже после первой дозы облучения (рис. 2, кривая 2). Работа выхода электронов для  $\text{WO}_3$  уменьшается с ростом концентрации инжектированного водорода, поскольку в этом случае наблюдается непрерывное повышение уровня Ферми в оксиде 2. Скорость повышения уровня Ферми больше в тонких пленках  $\text{WO}_3$ . Это и обусловило выбор толщины пленки  $\text{WO}_3$   $d = 0.3$  мкм.

Механизм образования коллоидов серебра в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при инъекции водорода остается пока неясным. Можно предположить, что инжектированные водородные атомы являются центрами зародышеобразования для коллоидов серебра. Возможен и более сложный процесс: водород из  $\text{WO}_3$  инжектируется первоначально в  $\text{AgI}$ , тонкий слой которого находится на поверхности  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . В результате инъекции водорода может происходить разупорядочение структуры  $\text{AgI}$ , что, в свою очередь, вызовет диффузию атомов серебра из  $\text{AgI}$  в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . В этом случае центрами зародышеобразования серебряных коллоидов в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  явятся атомы серебра, мигрировавшие из  $\text{AgI}$ . Аналогичные процессы известны в галоидах серебра [9]. О возможности реализации этого механизма говорит исчезновение полосы  $E = 2.92$  эВ при облучении пленочной структуры в парах  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Нельзя исключить и третий вариант: центрами зародышеобразования коллоидов серебра являются вакансии йода, образовавшиеся в результате химического взаимодействия инжектированных водородных атомов с атомами йода решетки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

Очевидно, что детальное исследование механизма образования коллоидных центров при инъекции водорода в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  является интересным и важным и может открыть новую страницу в исследованиях фотографического процесса в целом.

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] *Гаврилюк А.И., Затарченя Б.П., Чудновский Ф.А.* // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 19. С. 1196-1199.
- [2] *Гаврилюк А.И.* // В кн.: Гаврилюк А.И., Секушин Н.А. // Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л., 1990. С. 40-100.
- [3] *Гаврилюк А.И., Мансуров А.А., Чудновский Ф.А.* // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 11. С. 693-697.
- [4] *Гаврилюк А.И., Ланская Т.Г., Мансуров А.А., Чудновский Ф.А.* // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 1. С. 200-206.
- [5] *Гаврилюк А.И., Ланская Т.Г., Чудновский Ф.А.* // ЖТФ. 1987. В. 8. С. 1617-1622.
- [6] *Андреев В.Н., Гоффман В.Г.* // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 11. С. 3480-3482.
- [7] *Torol L.E., Owens B.B.* // J.Phys. Chem. 1968. V. 72. N 6. P. 2106-2111.
- [8] *Compton W.D., Shulman J.H.* Color Centers in Solids. N-Y., 1962. P. 256.
- [9] *Картужанский А.Л., Кудряшова Л.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  
28 августа 1993 г.

---