

07; 12

© 1992

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО  
БИНАРНОГО ЦЕНТРА

В.А. Резников, А.В. Струц

В работе [1] представлена усредненная температурная зависимость плотности проявленного почернения для композиционных микрорекристаллов (МК)  $AgJ$ -субстрат/ $Ag_2HgJ_4$  -эпитакс в области фазового перехода в суперионное состояние. Начальный момент экспонирования и проявления совмещался с точностью до скорости диффузии проявителя в тонкопленочный слой несущей желатиновой матрицы (около 0.1 с). Скачку плотности почернения в области 30–31°C ( $T_{\phi}$ ) предшествует относительная прозрачность в области 28–29°C. Допускалось, что окно прозрачности связано с первичным разупорядочением ртутной подсистемы и невозможностью создания ртутных центров проявления на поверхности МК. Однако такому объяснению противоречат полная прозрачность слоя в отдельных случаях (растворение всей массы МК по месту обработки) и обесцвечивание МК при длительном экспонировании без проявления, что отвечает разложению и сублимации эпитакса, т.к. не наблюдается роста экситонного поглощения  $AgJ$  [2]. Рост реакционной способности соединений в области  $T_{\phi}$  [3] допускает растворение эпитакса, а из полного растворения МК следует относительно высокая дефектность структуры в  $AgJ$ , что подтверждается по характерным температурным изменениям экситонного поглощения [4]. Высокая реакционная способность эпитакса подтверждалась также по его фоторастворению в воде. Фоторастворение галогенидов серебра ( $AgHal$ ) в воде установлено [5], а его эффективность пропорциональна концентрации структурных дефектов и катионной подвижности. Очевидно, что фотостимулирование катионной подвижности [6] дополнительно повысит скорость растворения МК. Тем самым, кривая плотности почернения в [1] отражает скорость растворения МК и отложение массы серебра из проявителя или субстрата на его поверхности.

Связывание дырок ( $Ag^{++}$ ) на поверхности  $AgJ$  [5], растворение иода с образованием  $HJ$  как растворителя при прочих равных условиях, зависят от температуры эпитакса и его размеров. При быстром растворении эпитакса ( $> 30^\circ C$ ) и относительно большом размере субстрата на поверхности последнего успевает сформироваться центр проявления и тогда преобладает восстановление  $Ag_n$  из  $AgJ$ . В случае относительно медленной скорости растворения эпитакса (20–27°C), вследствие существования двойного электрического слоя на границе субстрат-эпитакс [7] или субстрат-электродит, на поверхности  $AgJ$  адсорбируется часть металлических

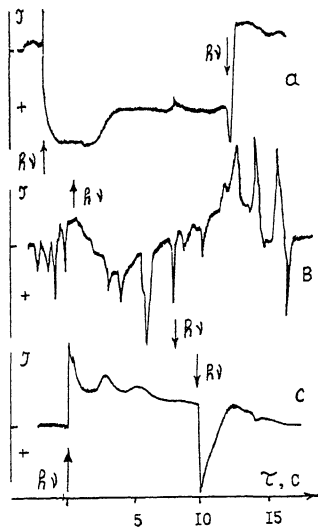
комплексов из раствора, определяющая уровень вуали, в то время как обратимый фотолиз происходит в объеме  $AgJ$ , что наблюдается как относительная стабильность „белых“ МК  $AgJ$  [2]. Одновременность процессов проявления и растворения МК, зависимость последнего от величины pH раствора и конвекции в нем, а также уменьшение ионной подвижности и растворимости  $AgNaI$  — соединения с ОЦК-структурой, стабилизированной сверхстехиометрическим серебром [8], объясняют неравномерный ход кривой почернения после  $T_{\phi}$  (35–50 °C) при непрерывном или импульсном облучении.

Вблизи  $T_{\phi}$  (28–29 °C) изменяется структура эпитакса как в результате облучения [5], так и от воздействия проявителя, что приводит к нарушению двойного электрического слоя и перекачке части приповерхностного  $Ag^+$  в эпитакс. В этих условиях затруднено формирование устойчивого  $Ag_n$  как центра проявления, инжектирующего электроны в  $AgJ$ , а также затруднена адсорбция серебряных комплексов из раствора на  $AgJ$ . Сумма этих факторов отвечает частичному растворению субстрата и образованию области прозрачности. Если относительный размер субстрата мал или исходно есть только МК иодомеркурата серебра, то происходит полное растворение МК. Эти процессы аналогичны восстановлению МК потоком электронов [7]. Из изложенного следует, что снижение порога напряженности электрополевого импульса и времени жизни фотоэлектрона при регистрации эффекта Родштейна в том же материале (20 °C и предварительное нанесение проявителя как диэлектрической среды в условиях нс-импульсов) относятся не к эпитаксу [9], а к  $AgJ$ .

Неустойчивость каталитического центра при прямом фотолизе эпитакса и уменьшение плотности вуали ниже фонового уровня могут быть также следствием относительно большого положительного потенциала этого центра или металлокомплексов в растворе. Косвенно это подтверждается различным характером выпадения металла из раствора в случае МК  $AgBr$  — субстрат/ $AgJ$  — эпитакс (серебрение в объеме желатиновой матрицы) и для рассматриваемых композиционных МК, когда металл выделяется на поверхности раствора (капли) как на естественной границе отрицательного потенциала. Последний случай, по сути, аналогичен фотоосаждению серебра из раствора  $KJ \cdot AgJ$  на поверхности газовых пузырей [10]. Качественное отличие в месте фазовыделения, наиболее вероятно, связано с бинарным составом металлических комплексов.

С другой стороны, из спектроскопии первичных фотоиндуцированных центров в рассматриваемых МК следует их чисто серебряная природа [2], а энергетическое положение плазмонного максимума в спектре поглощения (3.38–3.4 эВ) совпадает с таковым для малоатомных агрегатов  $Ag_n$  [5].

В контексте рассматриваемого вопроса целесообразным является сравнительный анализ фотовольтаического эффекта в этих МК до и после фазового перехода, а также такового в обычных МК  $AgNaI$ , в которых эпитаксы представляют собой центры чувствительности с ОЦК-структурой решетки, стабилизированной  $Ag^+$  из субстрата.



Изменения величины тока заряда-разряда конденсатора в пределах  $10^{-11} - 10^{-10}$  А.

На рисунке приведены спектры тока зарядки конденсатора с пленочным образцом содержащим МК  $AgI-Ag_2HgI_4$  при  $20^\circ C$  (а), в температурной области фазового перехода  $\alpha-\beta$  (в) и образцом со стандартными МК  $AgBr$  (с), записанные при одинаковом уровне облучения и после выключения света ( $\uparrow h\nu$  и  $\downarrow h\nu$ ).

Слабо выраженная зависимость инерционной составляющей фототока в  $\alpha$ -модификации (в), как и уменьшение ее в  $\beta$ -модификации (а) при облучении отвечают стабилизации ОЦК-решетки эпитакса серебром из субстрата. Отсутствие импульса быстрой составляющей фототока (в), отражающей концентрацию фотоэлектронов, можно отнести за счет сильного кулоновского экранирования  $Ag^+$ . Маловероятно, чтобы импульсы тока на фоне инерционной составляющей (в) были связаны с существенным изменением суммарного заряда эпитакса, т. к. он не превышает 30% к имеющемуся в  $\beta$ -модификации (предел растворимости по  $Ag-3$ ). Более вероятно, что они связаны с прямым фотолизом эпитакса. Совпадение направления импульсов с током заряда-разряда конденсатора отвечает отделению заряженных частиц и последующую нейтрализацию их заряда матрицей или на обкладках конденсатора.

Аналогичного рода пики в МК  $AgBr$  (с) отвечают отделению коллоидных частиц  $Ag_n$ , что является хорошо установленным фактом. Величина пиков в  $AgBr$  меньше величин быстрой и медленной составляющих фототока, что отвечает образованию  $Ag_n$  как продукта кристаллизации в центре чувствительности. Относительно большая полуширина импульса связана с разбросом размеров эпитаксиальных центров чувствительности и, соответственно,  $Ag_n$ ,

равно как и уменьшение амплитуды импульсов со временем (отделение более мелких  $Ag_n$ ). Средний размер коллоидного  $Ag_n$  3–5 нм близок к среднему размеру эпитаксов  $Ag_2HgJ_4$  [4, 7], но по способу синтеза концентрация последних приблизительно в 100 раз больше концентрации центров чувствительности в  $AgBr$  [7]. Объем фотолитического металла в 7 раз меньше объема эпитаксиального  $Ag_2HgJ_4$  (гранула фотолитического серебра в 6 раз меньше по объему исходного кристалла  $AgJ-11$ ). Исходя из равноценного уровня поглощения в сравниваемых МК, а также из объемных и концентрационных отношений зарядов, отношение амплитуд импульсов тока для двух типов МК должно быть в пределах 1–15, но из спектров (в) и (с) оно 1–4, в среднем, т. е. объемная плотность зарядов меньше в 30 раз. Эти отношения отвечают частицам с линейным размером 1.0–1.5 нм. Отделение таких частиц имеет чисто кулоновский характер. Возможное разложение эпитакса на  $AgJ$ ,  $J_2$  и  $HgJ_2$ , по существу, аналогично разложению  $AgNaI$  и не соответствует полученным данным.

Подвижность ртути в суперионных кристаллах  $Ag_3HgSJ_3$  на три порядка меньше подвижности серебра [12], что, наряду с данными спектроскопии о природе первичных фотолитических центров в рассматриваемых МК [2, 5], указывает на то, что  $Hg^{++}$  может быть связан с  $Ag_n$ -комплексом лишь на заключительной стадии его формирования опосредовано через  $J_2^-$ , а  $s$ -уровни  $Ag_n$  и  $Hg$  совпадают. Относительная концентрация  $Ag$  и  $Hg$  в эпитаксе, с учетом 30% сверхстехиометрии по  $Ag$ , означает, что при формировании  $Ag_6^{++}$  из двух молекулярных центров  $Ag_3J_2^-$  [5, 13], вследствие захвата электрона от  $J_2^-$  и гибридизации  $s$ -уровней  $Ag_6^{++}$  и  $Hg_2^{++}$ , последняя расположится по оси бипирамиды  $Ag_6^{++}$ . Подобный вариант для  $Hg_2$  исключен из-за ее большого размера (0.33 нм). В  $Ag_6Hg_2^{4+}$   $s$ -электроны смещены к центру, что обуславливает относительно низкую электропроводность и стабильность потенциала. Сублимация такого иона происходит как вследствие кулоновского взаимодействия, так и за счет увеличения относительного вклада колебательной энергии на атом.

Тем самым, устойчивость и каталитическая активность фотолитических центров в  $AgNaI$  может существенно зависеть от их состава.

Суммарная электронейтральность композиционного МК предполагает, что часть подвижных электронов будут локализованы вдоль фазовой границы субстрат-эпитакс, а при сублимации фотолитического бинарного центра можно ожидать также и электронной эмиссии.

В контексте изложенного, малое время задержки в фотографически эффективном приложении электрического импульса (единицы нс) при регистрации эффекта Родштейна [9] означает, что центрами

захвата фотоэлектронов в  $Ag^J$  являются короткоживущие ловушки, наиболее вероятно соответствующие центрам  $2Ag^+J^0$  (короткоживущая полоса с максимумом 2.6 эВ - [2, 5]), где один  $Ag^+$  биографический, а другой фотогенерированный точечные френкелевские дефекты.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А к о п я н И.Х. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 16 С. 354.
- [2] К е х в а Т.Э. и др. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. В. 4. С. 628.
- [3] Р и з А. Химия кристаллов с дефектами. М.: ИЛ, 1956. 135 с.
- [4] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. В. 6. С. 1323.
- [5] Р е з н и к о в В.А. и др. // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. В. 6. С. 1485.
- [6] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. В. 6. С. 1196.
- [7] Р е з н и к о в В.А., К а р т у ж а н с к и й А.Л. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 15. С. 45.
- [8] Б а р м а с о в А.В., Р е з н и к о в В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 1. С. 41.
- [9] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 13. С. 804.
- [10] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ЖНиПФиК. 1990. Т. 35. В. 1. С. 63.
- [11] Б а р м а с о в А.В. и др. // Вестник ЛГУ. 1989. Сер. 4. В. 3. С. 120.
- [12] В л а с о в Ю.Г. и др. // Электрохимия. 1988. Т. 24. В. 6. С. 837.
- [13] К а р т у ж а н с к и й А.Л. и др. // ЖНиПФиК. 1992. Т. 37. В. 1. С. 8.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
6 февраля 1992 г.  
В окончательной редак-  
ции 25 мая 1992 г.