

03;07

Водородная фотосенсибилизация, фотохромизм и гигантское ИК-поглощение в тонких пленках AgI

© А.И. Гаврилюк

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

Поступило в Редакцию 5 марта 2007 г.

Обнаружен ряд новых эффектов, связанных с поведением атомарного водорода в тонких пленках AgI. Водородная фотосенсибилизация, осуществляемая одновременно с освещением поверхности пленок AgI, приводит к глубокому фотолизу галоида и образованию кластеров и коллоидов серебра, что вызывает резкое изменение оптических свойств материала — фотохромизм. Средний диаметр фотолитических коллоидов в пленках AgI не более 20 nm, что определяет их большую удельную поверхность. Адсорбция молекул-доноров водорода, используемых для фотосенсибилизации, на коллоидах серебра приводит к гигантскому ИК-поглощению, связанному с колебаниями атомов в этих молекулах, что, в свою очередь, является инструментом для изучения механизма фотоотщепления атомарного водорода, используемого для сенсибилизации AgI.

PACS: 81.05.-t

Фотохромизм в галоидах серебра при их облучении светом с энергией квантов, 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. AgI проявляет меньшую склонность к фотолизу по сравнению с другими галоидами серебра как из-за меньшего времени жизни фотовозбужденного состояния [2], так и из-за малой энергии связи Ag–Ag между интерстициалом Ag^+ и катионом решетки по сравнению с энергией связи Ag–I [3].

Ранее наблюдался фотолиз в монокристаллах AgI, состоящих из двух (β - и γ -) модификаций AgI: при УФ-облучении кристаллов,

помимо образования частиц Ag, наблюдался также рост нитей γ -фазы внутри β -фазы, что приводило к расслаиванию и растрескиванию кристаллов [4,5]. Фотолиз наблюдался и в аморфных пленках AgI, полученных осаждением из раствора [4], и в монокристаллических пленках AgI [6]. К сожалению, в этих работах отсутствуют данные по структуре пленок. В то же время поликристаллические пленки AgI, полученные термическим испарением в вакууме на подложки при комнатной температуре и состоящие из β -фазы с незначительным содержанием γ -фазы [7], обнаруживают полную нечувствительность к УФ-облучению в нормальных условиях как в вакууме, так и на воздухе, даже при очень длительных экспозициях.

В данной работе фотолиз достигнут с помощью водородной сенсибилизации, осуществляемой одновременно с облучением поверхности AgI, аналогично [8,9]. На поверхности AgI адсорбировались молекулы-доноры водорода, затем осуществлялся фотоиндуцированный перенос водородного атома между адсорбированной молекулой и поверхностью галоида. Отщепленные водородные атомы осуществляли дополнительное возбуждение поверхности, одновременное с облучением. В качестве донора водорода использовался диэтиламин (ДЭА)– $(C_2H_5)_2NH$.

Облучение образцов проводилось при комнатной температуре с помощью ртутной лампы ПКР-4 мощностью 250 W. Пленки помещались в герметичную кювету, которая откачивалась до давления 10^{-2} mm Hg, после чего напускались пары ДЭА, парциальное давление которых составляло 10 mm рт. ст.

Облучение пленок AgI, одновременное с фотоинжекцией водорода, вызывает резкие изменения в спектрах оптической плотности D (рис. 1). В исходном спектре пленок AgI (кривая 1) наблюдаются интерференционные экстремумы и пик экситонного поглощения с $E_{\max} = 2.95$ eV, а при фотолизе (кривые 2–6) возникает и растет по интенсивности широкая полоса поглощения с $E_{\max} = 2.9$ eV (другой экстремум выражен как плечо при $E = 2.5$ eV), что связывается с поверхностными плазмонами в коллоидах фотолитического серебра [9]. Пик экситонного поглощения при фотолизе постепенно исчезает. В спектрах оптической плотности возникают также две другие новые полосы с $E_{\max} = 3.8$ eV и $E_{\max} = 4.45$ eV. Полосы поглощения в области энергий > 3 eV в галоидах серебра обычно связаны с кластерами серебра Ag_n , состоящими из нескольких атомов [10]. Полоса $E_{\max} = 4.45$ eV часто наблюдалась в соединениях серебра и может быть приписана заряженным серебряным

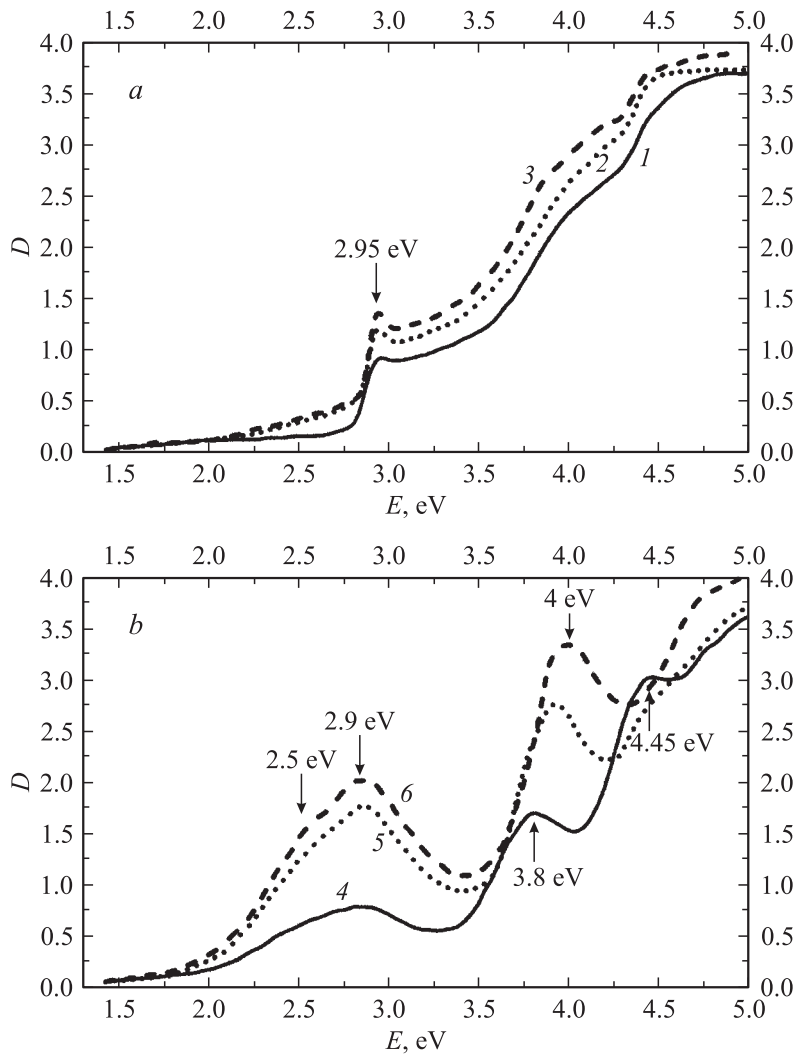


Рис. 1. Спектры оптической плотности D пленки AgI толщиной $0.3 \mu\text{m}$ до и после облучения: 1 — до облучения, 2–6 — после облучения, время облучения $t = 10 \text{ min}$; 3 — $t = 30 \text{ min}$, 4 — $t = 1 \text{ h}$, 5 — $t = 2 \text{ h}$, 6 — $t = 4 \text{ h}$.

частицам с конфигурацией Ag_4^{2+} [10,11]. Она возникает на определенной стадии облучения (кривая 4), а затем исчезает при большей экспозиции (кривые 5,6), что связано с агломерацией частиц Ag_4^{2+} . Полоса $E_{\text{max}} = 3.8 \text{ eV}$ может быть приписана электрически нейтральным серебряным частицам, наиболее вероятно Ag_6 [10]. Частицы Ag_4^{2+} и Ag_6 принадлежат к так называемым „магическим“ кластерам, которые являются относительно стабильными из-за их особой электронной и пространственной структуры [10]. Проведение облучения в атмосфере молекул органических соединений стабилизирует серебряные кластеры, затрудняя их слияние в коллоиды из-за создания оболочек из молекул ДЭА, адсорбирующихся на поверхности кластеров. Способность создавать и стабилизировать наноразмерные кластеры с помощью предложенного метода представляет самостоятельный интерес ввиду особых химических и каталитических свойств этих кластеров.

Сравнение спектров поглощения коллоидов серебра в пленках различных галоидов позволило сделать вывод о том, что средний размер коллоидов в AgI составляет 20 nm. Это самый малый размер по сравнению с пленками AgCl [12] RbAg_4I_5 [9]. Наряду с этим при фотолизе в пленках AgI наблюдается растрескивание зерен, что приводит к уменьшению светорассеяния. Средний размер зерна в пленках AgI до облучения составляет $\sim 0.5 \mu\text{m}$, поэтому они заметно рассеивают видимый свет. На рис. 1 можно наблюдать существенное уменьшение оптической плотности D с ростом экспозиции в диапазоне 3.0–3.6 eV (если сравнить кривые 3 и 4) наряду с ростом амплитуды интерференционных экстремумов (рис. 1, а, кривые 3 и 4). Склонность AgI к расслаиванию и растрескиванию ранее обсуждалась [4,5]. Можно предположить, что именно из-за растрескивания зерен в AgI образуются коллоиды малого размера, что позволяет получить их большую удельную поверхность.

Адсорбция молекул-доноров водорода (ДЕА) на поверхности коллоидов, имеющих большую удельную поверхность, в свою очередь, позволяет наблюдать гигантское ИК-поглощение, связанное с внутримолекулярными колебаниями в этих молекулах: „surface-enhanced infrared adsorption“ (SEIRA). Механизм SEIRA, который аналогичен гигантскому комбинационному рассеянию, неоднократно обсуждался в литературе [13,14]. SEIRA связано как с увеличением напряженности локального электрического поля, в котором колеблется молекула, по сравнению с полем световой волны, так и с химическим взаимодействием молекулы и металлической частицы, размер которой много

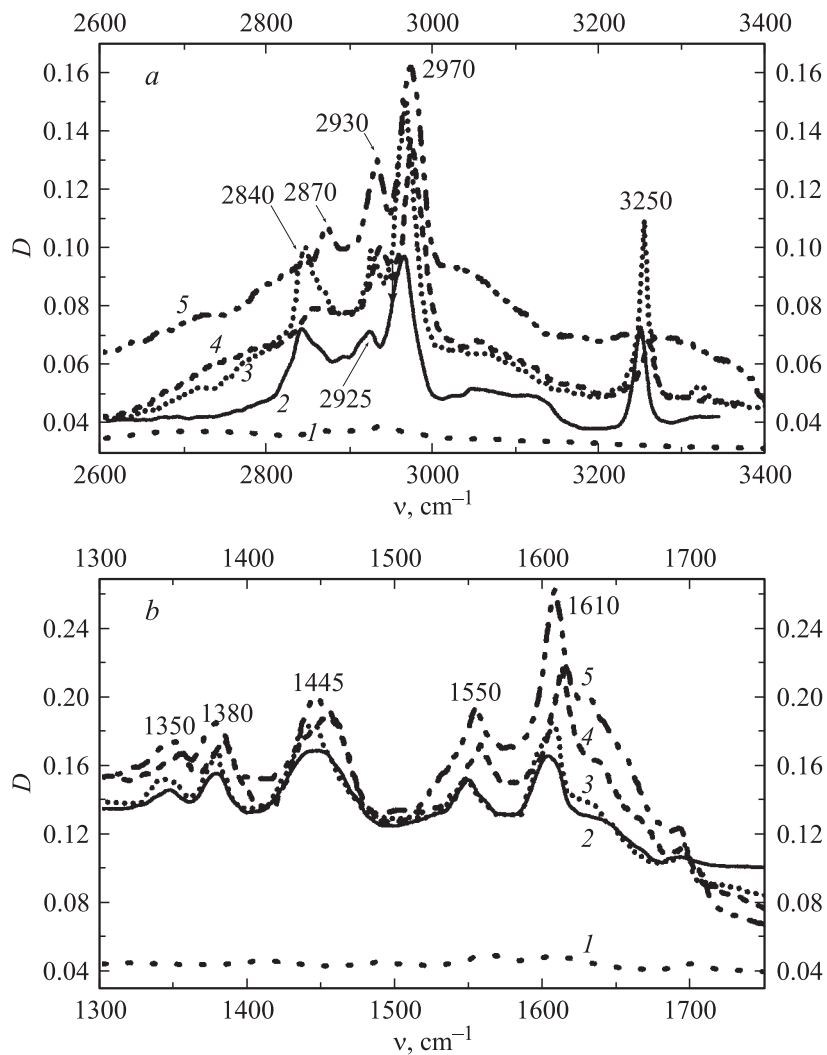


Рис. 2. Спектры оптической плотности D пленки AgI толщиной $1 \mu\text{m}$; 1 — после темновой адсорбции ДЭА, проведенной в течение 10 h при давлении 10 mm Hg, 2–5 — после облучения в парах ДЭА; 2 — время облучения $t = 10 \text{ min}$, 3 — $t = 30 \text{ min}$, 4 — $t = 1 \text{ h}$, 5 — $t = 10 \text{ h}$.

меньше длины волны света [13,14]. ИК-спектры оптической плотности для пленок AgI и композитов (продуктов фотолиза), состоящих из AgI и частиц серебра с адсорбированными на них молекулами-донорами водорода, приведены на рис. 2. Грубые оценки усиления интенсивности поглощения определили его величину в пределах 60–300, в то время как теоретически показано, что оно может достигать 1000 [13,14]. SEIRA оказывается очень полезной для наблюдения процессов, связанных с фотопревращениями адсорбированных доноров водорода (рис. 2). Не имея возможности подробно обсуждать в кратком сообщении фотоиндуцированные изменения в спектрах адсорбированных молекул, можно обратить внимание на поведение полосы поглощения с максимумом при $E = 3250 \text{ cm}^{-1}$, связанной с валентными N–H колебаниями в молекуле ДЕА. Эта полоса едва видна после проведения темновой адсорбции ДЕА на поверхности пленок AgI (рис. 2, кривая 1), ярко „разгорается“ на начальной стадии фотолиза (рис. 2, кривая 2), а затем постепенно „гаснет“ с ростом экспозиции, в конечном счете, исчезая из спектра (кривые 3–5). Можно сделать вывод о разрыве связи N–H и отщеплении водородного атома, который затем используется для водородной сенсибилизации пленок AgI.

Таким образом, осуществляется интересный цикл, связанный с поведением водорода на поверхности галоида. Сначала атомарный водород отщепляется от молекул-доноров и осуществляет водородную сенсибилизацию поверхности пленок AgI, что позволяет реализовать фотолиз. В результате фотолиза образуются „магические“ кластеры и коллоиды серебра. „Магические“ кластеры могут служить катализаторами получения водорода, а на серебряных коллоидах адсорбируются молекулы-доноры водорода и наблюдается SEIRA, что, в свою очередь, позволяет исследовать механизм отщепления водородных атомов.

Список литературы

- [1] *James T.H.* The theory of the photographic process (4th ed.). N. Y., 1966.
- [2] *Gamilton J.F.* // Adv. Phys. 1988. V. 37. P. 359.
- [3] *Matsunaga K., Tanaka I., Adachi H.* // J. Phys. Soc. Japan. 1998. V. 67. P. 2027.
- [4] *Бармасов А.В., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Картужанский А.П.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. С. 83.
- [5] *Резников В.А., Кехва Т.Э., Картужанский А.П.* // ЖФХ. 1991. Т. 65. С. 1485.
- [6] *Ostwald R., Weil K.G.* // J. Vac. Sci. Techn. 1969. V. 6. P. 684.

- [7] *Cardona M.* // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 69.
- [8] *Гаврилюк А.И., Ланская Т.Г.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. С. 26.
- [9] *Gavrilyuk A.I., Lanskaya T.G.* // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2337.
- [10] *Ершов Б.Г.* // Изв. АН. Сер. Хим. 1999. № 1 С. 1.
- [11] *Ogura H., Ogura T.J.* // Imaging Sci. Technol. 1994. V. 38. P. 222.
- [12] *Gavrilyuk A.I.* // Ionics. 1998. V. 4. P. 372.
- [13] *Osawa M.* // Topics Appl. Phys. 2001. V. 81. P. 185.
- [14] *Osawa M., Ataka K., Yoshi K., Nishikawa Y.* // Appl. Spectroscopy. 1993. V. 47. P. 1497.