

06;07;12

## **Фотолиз, фотохромизм и получение наночастиц меди в пленках CuCl с помощью водородной фотосенсибилизации**

© А.И. Гаврилюк

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

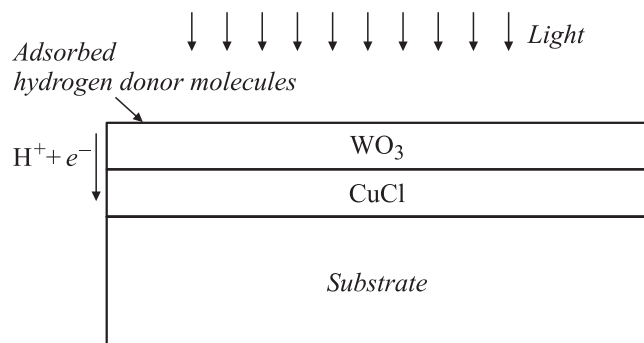
Поступило в Редакцию 24 апреля 2009 г.

Использование пленочной двухслойной структуры CuCl–WO<sub>3</sub> позволяет осуществить фотолиз в пленках CuCl. При облучении поверхности пленок WO<sub>3</sub> атомы водорода сначала отщепляются от водородосодержащих молекул, предварительно адсорбированных на поверхности оксида, а затем перетекают на поверхность пленок CuCl и осуществляют водородную сенсибилизацию одновременно с облучением, что приводит к фотолизу в пленках CuCl, образованию наночастиц меди и фотохромизму.

PACS: 81.05.-t

Фотохромизм (эффект прямого потемнения, „the prin-out effect“) в галоидах серебра при облучении фотонами 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 тонких пленках-галоидах в отличие от суспензий (микрокристаллов, погруженных в желатину) менее исследованы, хотя интерес к ним растет, что связано с разработкой новых технологий получения наночастиц Ag.

Еще менее исследован фотолиз в пленках галоидов меди, родственных галоидам серебра. Одним из галоидов меди является CuCl — оптический активный материал, который широко используется в нелинейной оптике, и осуществление его фотолиза создало бы новые возможности для развития новых фототехнологий. Кроме того, наночастицы меди, в свою очередь, могут быть использованы в качестве катализаторов различных химических и биологических реакций.



**Рис. 1.** Двухслойная пленочная гетероструктура для осуществления фотолитиза в CuCl.

CuCl проявляет слабую склонность к фотолитизу из-за прямозонной структуры энергетических зон и малого времени жизни электронно-дырочной пары [2]. Поэтому фотолитиз не наблюдается в пленках CuCl при их облучении фотонами с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, и может осуществляться только в водных суспензиях [3–5]. При этом часть фоторожденных дырок захватывается катионами  $\text{Cu}^+$ , которые, превращаясь в катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , переходят затем в водный раствор [3–5].

Для осуществления фотолитиза в пленках CuCl, как и ранее в пленках галоидов серебра, была использована CuCl– $\text{WO}_3$  гетероструктура (ГС), основным элементом которой служила пленка  $\text{WO}_3$  (рис. 1). Механизм действия подобных ГС и технология их изготовления были подробно описаны ранее [6,7]. Водородные атомы отщеплялись от адсорбированных на поверхности  $\text{WO}_3$  молекул органических соединений при возбуждении ее фотонами с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, и передаче этого возбуждения адсорбированной молекуле [8]. Эта реакция подробно исследовалась и относится к реакциям переноса электрона, сопровождаемого переносом протона, PCET (proton-coupled electron transfer) [8]. Затем водородные атомы мигрировали по межзерненным прослойкам  $\text{WO}_3$ , достигая поверхности галоида. Пленки  $\text{WO}_3$  приготавливались достаточно тонкими, чтобы обеспечить облучение поверхности CuCl источником света, создающим электронно-дырочные пары, одновременно с притоком к ней водородных атомов. Водородные

атомы осуществляют сенсibilизацию поверхности пленок CuCl. Механизм образования центров водородной сенсibilизации был подробно описан ранее [6,7].

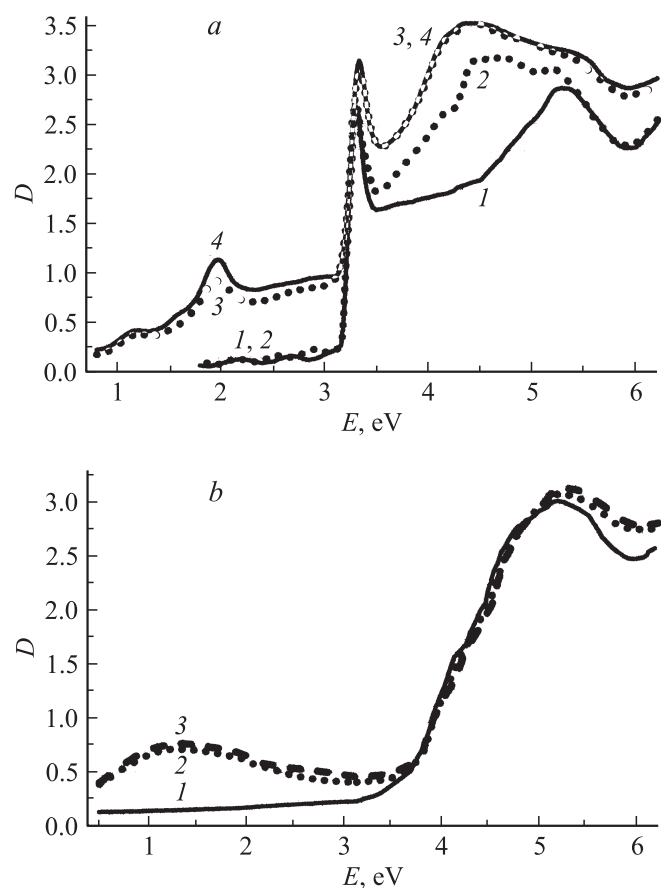
Пленки CuCl наносились термическим испарением в вакууме  $(2-3) \cdot 10^{-5}$  mbar на подложки из оптического кварца при комнатной температуре. Оптические, электрические, структурные свойства этих пленок, так же как и их морфология, подробно исследовались [9,10].

Также термическим испарением в вакууме  $(2-3) \cdot 10^{-5}$  mbar осуществлялось нанесение пленок WO<sub>3</sub>. Пленки наносились на подложки с нанесенными пленками CuCl. Подложки при этом не подогревались.

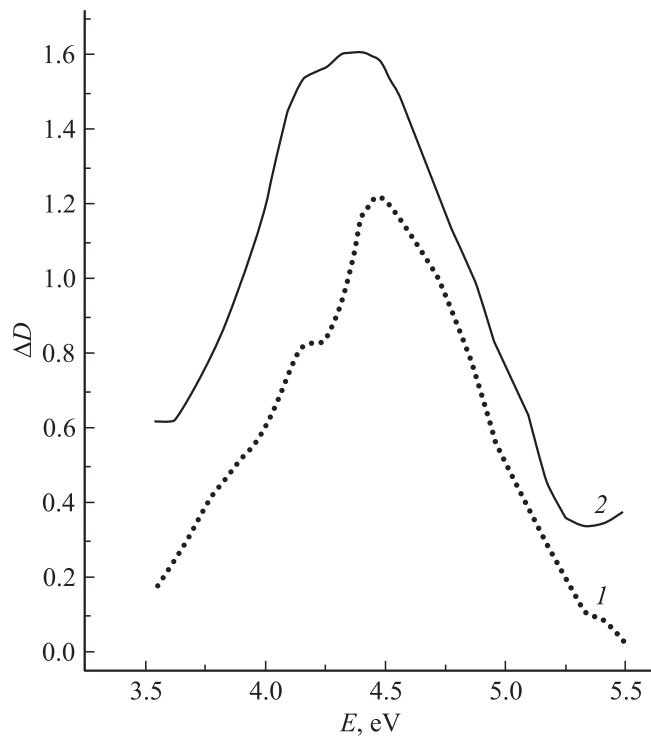
Известно, что пленки WO<sub>3</sub> нанесенные на неподогреваемую подложку, имеют средний размер зерна  $\sim 50$  nm и макропористое строение со средним диаметром пор  $\sim 50$  nm и глубиной  $\sim 100$  nm [8]. Эти пленки обладают большой адсорбционной емкостью. Реакция фотопереноса водородных атомов между адсорбированными молекулами и поверхностью оксида осуществляется в них с наибольшей эффективностью [8]. Структура этих пленок дает возможность осуществлять транспорт как инжектированных протонов, так и электронов к поверхности галонидов [6,7].

Облучение ГС проводилось при комнатной температуре в герметичной кювете, которая откачивалась до давления  $10^{-2}$  mbar, после чего в нее напускались пары метанола (донора водородных атомов), парциальное давление которых составляло 30 mbar. Источником света служила ртутная лампа мощностью 250 W. Спектры оптической плотности  $D$ , измерявшиеся с помощью спектрофотометра СФ-8, представлены на рис. 2, а. Важно отметить, что в спектре пленки CuCl присутствует полоса экситонного поглощения (экситон Ванье) с максимумом при  $E_{\max} = 3.4$  eV [9,10].

При облучении ГС возникает новая полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом при  $E_{\max} \sim 2$  eV, которая связана с поверхностными плазмонами в металлических коллоидах фотолитической меди [3-5]. Кроме того, появляются полосы поглощения в УФ-области спектра. Это становится особенно наглядно, если представить разницу спектров в области от 3.5 до 5.5 eV (рис. 3). Важно подчеркнуть, что полосы поглощения в УФ-области при  $E_{\max} = 4.2$  eV и  $E_{\max} = 4.7$  eV возникают еще до облучения ГС, т.е. сразу же после ее приготовления. Их интенсивность возрастает в процессе облучения. Полосы поглощения при этом смещаются в область меньших энергий к  $E_{\max} = 4.05$  eV



**Рис. 2.** *a* — спектры оптической плотности  $D$  для гетероструктуры CuCl–WO<sub>3</sub>: 1 — спектр пленки CuCl после ее нанесения, толщина пленки  $d_{\text{CuCl}} = 0.6 \mu\text{m}$ ; 2 — спектр ГС после нанесения пленки WO<sub>3</sub>, толщина пленки  $d_{\text{WO}_3} = 0.2 \mu\text{m}$ ; 3 — спектр ГС после облучения, время облучения  $t = 2 \text{ h}$ ; 4 —  $t = 4 \text{ h}$ . *b* — спектры оптической плотности  $D$  для пленки WO<sub>3</sub> (свидетеля), нанесенной на подложку из оптического кварца одновременно с приготовлением ГС,  $d_{\text{WO}_3} = 0.2 \mu\text{m}$ : 1 — до облучения; 2 — после облучения, время облучения  $t = 2 \text{ h}$ ; 3 —  $t = 4 \text{ h}$ .



**Рис. 3.** Разность спектров оптической плотности  $\Delta D$  ГС  $\text{CuCl}-\text{WO}_3$ , приведенных на рис. 2, а. Кривая 1: спектр 1 вычтен из спектра 2; кривая 2: спектр 1 вычтен из спектра 3.

и  $E_{\text{max}} = 4.5 \text{ eV}$  соответственно (рис. 2, а и 3). Эти полосы могут быть отнесены к кластерам меди  $\text{Cu}_n$ , состоящим из нескольких частиц [11]. Подобная картина уже наблюдалась в галоидах серебра, где фотолиз проявлялся в образовании как кластера, так и металлических коллоидов серебра [6,7,12]. При облучении деградирует полоса экситонного поглощения: ее интенсивность значительно уменьшается в процессе облучения ГС. „Выжигание“ экситона при облучении уже наблюдалось ранее в оптических стеклах, содержащих  $\text{CuCl}$ , и связывалось с диссоциацией экситонов в кулоновском поле заряженных дефектов (продуктов фотолиза) [13]. В спектрах оптической плотности  $D$  ГС возникает также широкая полоса поглощения с максимумом при  $E_{\text{max}} = 1.25 \text{ eV}$ , которая

связана с возникновением низковалентных катионов  $W^{5+}$  и оптических переходов между катионами  $W^{5+}$  и  $W^{6+}$  [14]. Для сравнения на рис. 2, *b* приведены спектры оптической плотности  $D$  для пленки-„свидетеля“  $WO_3$ , которая была получена одновременно с приготовлением ГС и наносилась на подложку из оптического кварца.

Очевидно, что возникновение в ГС фотоиндуцированного 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. Эти же водородные атомы достигают поверхности  $CuCl$  и осуществляют ее сенсбилизацию, что позволяет осуществить фотолит пленок  $CuCl$ .

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 неконтролируемым образом адсорбировались на поверхности оксида во время получения или из атмосферы. Этот „дикий“ фотохромизм гораздо слабее, чем в случае, когда используются специально подобранные молекулы (метанол), которые адсорбируются на поверхности оксида в больших концентрациях. Поэтому фотолит в ГС  $CuCl-WO_3$  при облучении в вакууме или на воздухе едва заметен. В то же время в процессе приготовления ГС водородосодержащие примеси могут отщеплять водородные атомы, которые, достигая поверхности галоида, создают центры сенсбилизации, что приводит к появлению кластеров  $Cu_n$  еще до облучения ГС (рис. 2, *a* и 3). Этому способствует значительно меньшая величина работы выхода  $\sim 4.5$  eV  $WO_3$  [15] по сравнению с  $CuCl$ , где эта величина  $\sim 7$  eV [16].

Важно подчеркнуть, что ГС  $CuCl-WO_3$  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  $WO_3$ , полученные термическим испарением на кварцевые подложки одновременно с ГС, чувствительность не теряют. Полная потеря чувствительности пленок  $WO_3$  означает, что они теряют ее не только на границе  $CuCl-WO_3$ , но и на поверхности. Следовательно, существует медленный ионный процесс, который наблюдается по всей толщине пленки  $WO_3$ , и можно сделать предварительное предположение, что этот процесс связан с

диффузией атомов меди, так как хорошо известно, что эти ионы обладают высокой подвижностью в галоидах. Поэтому эксперименты всегда проводились со свежеприготовленными образцами.

Данная работа доказывает возможность осуществления фотолиза в пленках  $\text{CuCl}$  с помощью твердотельных структур, что является основанием для дальнейшего развития различных фототехнологий.

Использование ГС  $\text{CuCl}-\text{WO}_3$  дало возможность еще раз соединить два знаменитых фотопроцесса: перенос электрона, сопровождаемый переносом протона (proton-coupled electron transfer — PCET), и фотолиз в галоидах меди. Также наблюдались два вида фотохромизма, что позволяет в будущем создавать фотохромные регистрирующие среды с новыми характеристиками.

Статья еще раз показывает исключительную 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] *Matsunago K., Tanaka I., Adachi H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1998. V. 67. P. 2027.
- [3] *Carlsson B., Wettermark G.* // J. Photochemistry. 1976. V. 5. P. 421.
- [4] *Carlsson B., Wettermark G.* // J. Photochemistry. 1976. V. 5. P. 321.
- [5] *Carlsson B., Leygraf C., Hultquist G.* // J. Photochemistry. 1977. V. 7. P. 51.
- [6] *Gavrilyuk A.I.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. N 195412.
- [7] *Гаврилюк А.И.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 11. С. 25–32.
- [8] *Gavrilyuk A., Trithart U., Gey W.* // Philosophical Magazine. 2007. V. 87. P. 4519.
- [9] *Danieluk D., Bradley A.L., Mitra A.* et al. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2009. V. 20. P. S76.
- [10] *Lucas F.O., Mitra A., McNally P.J.* et al. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2008. V. 19. P. 99.
- [11] *Ершов Б.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 1.
- [12] *Gavrilyuk A.I., Lanskaya T.G.* // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2337.
- [13] *Kraevskii S.L., Solinov V.F.* // J. Non-Crystalline Solids. 2003. V. 316. P. 372.
- [14] *Granqvist C.G.* Handbook of inorganic electrochromic materials. 1995. Elsevier, Amsterdam.
- [15] *He T., Ma Y., Cao Y.A., Yang W.S., Yao J.N.* // Phys. Chem. Chem.Phys. 2002. V. 4. P. 1637.
- [16] *Goldman A., Westpal D.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. P. 1335.