

08:09

Резкое увеличение фотохромной чувствительности при водородном фотохромизме в WO_3

© А.И. Гаврилюк

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

В окончательной редакции 19 июня 2013 г.

Использование двух водородосодержащих молекул с различными функциями (донора водородных атомов и провайдера поверхностной диффузии протонов) позволяет резко повысить фотохромную чувствительность при фотоинъекции водорода как в пленках, так и в двухслойных структурах WO_3 . Применение двухслойной структуры пленок WO_3 позволяет однозначно доказать влияние диффузии протонов на фотохромную чувствительность при водородном фотохромизме.

Одним из современных направлений технической физики является исследование процессов получения водорода и его диффузии в твердых телах. Важнейшая проблема для систем получения водорода с использованием пленок WO_3 — это выбор его источника. Водородные атомы отщепляются под действием света от водородосодержащих молекул, адсорбированных на поверхности оксида, и внедряются в оксид, что радикально изменяет его параметры [1–4]. Особенно интересен водородный фотохромизм — единственный случай фотохромизма, когда дефекты, необходимые для создания фотохромного состояния, инжектируются в полупроводник извне в виде протонов и электронов [4], что позволяет достичь рекордной концентрации фотохромных центров, сравнимых с концентрацией атомов основного материала. Водородосодержащие молекулы должны при этом выполнять две функции: во-первых, быть хорошими донорами (легко отщеплять водород), а во-вторых, с их помощью нужно обеспечить быструю поверхностную диффузию протонов, отщепленных от донорных молекул. Было показано, что диффузия протонов позволяет уводить образовавшиеся носители в глубь оксида и понижать уровень Ферми на поверхности, где поглощение света максимально, что приводит к росту фотохромной

чувствительности (ФЧ) оксида, так как реакции, управляемые дырками, замедляются с повышением уровня Ферми [4].

Совместить обе функции могут только низшие спирты (метанол и этанол). Многие молекулы обладают хорошими донорными свойствами, но не могут быть протонными проводниками. Они не содержат ОН-групп и не создают сетку водородных связей для эстафетного движения протонов по механизму Гротгуса [5].

Данная работа показывает, что проблема решается, если использовать две водородосодержащие молекулы с различными функциями, одна — донор водорода, а вторая — провайдер протонной диффузии. В качестве донора водорода использовался диметилформамид (ДМФА) — $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, который легко отщепляет водород под действием света на поверхности WO_3 даже при гелиевых температурах [6]. Но неспособность формировать сетку водородных связей, из-за отсутствия в составе ОН-групп, делает его непригодным в качестве провайдера диффузии протонов. Поэтому эту роль выполняла адсорбированная вода, которая не является донором водорода, но формирует сетку водородных связей, что резко ускоряет диффузию протонов [5].

Были изготовлены наноразмерные пленки (НП) WO_3 . Они наносились термическим испарением в вакууме $p = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar на кварцевые подложки при комнатной температуре, после чего перед выносом их на атмосферу осуществлялась адсорбция ДМФА: в вакуумную камеру напускались пары ДМФА при давлении 10^{-1} mbar. Время выдержки составляло 2 h. Эти пленки были детально характеризованы в [6]. Они имеют размер зерна ~ 100 nm, макропористое строение и удельную поверхность до $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. В порах со средним диаметром ~ 100 nm свободно размещаются молекулы ДМФА [6].

Эти пленки облучались при различной влажности ртутной лампой высокого давления ПРК-4 мощностью 250 W. Мощность падающего излучения составляла 35 mWcm^{-2} .

Инжекция водорода приводит к возникновению интенсивной полосы оптического поглощения в пленках WO_3 [2–4]. Положение полосы в спектре и ее полуширина зависят от типа используемых пленок оксида [4], что позволило провести нестандартный эксперимент, доказывающий важность диффузии протонов для обеспечения более высокой ФЧ. На рис. 1 приведены нормированные спектры полос поглощения, возникающих при инъекции водорода в пленки и двухслойные структуры (ДС) WO_3 . Кривая 1, представляет нормированную

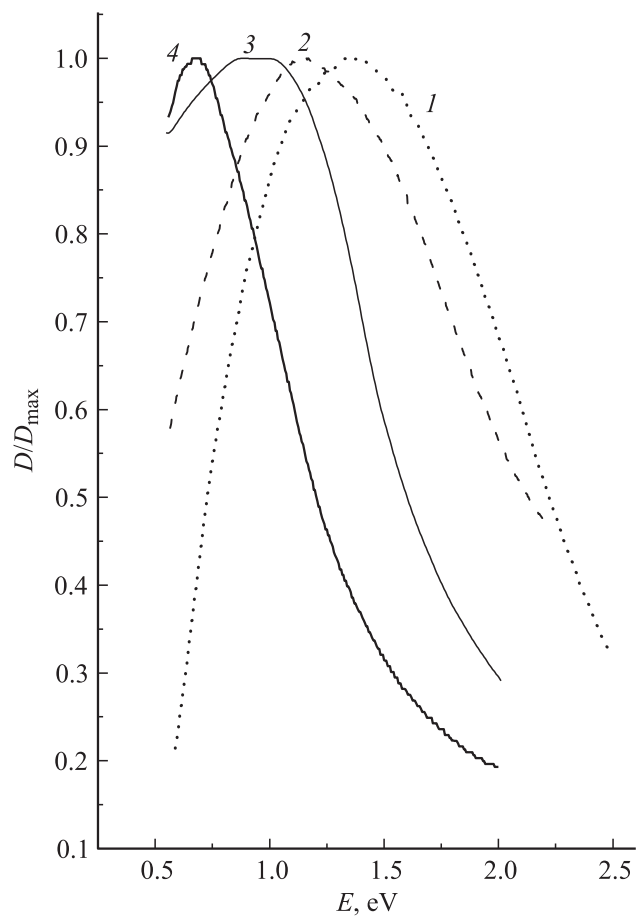


Рис. 1. Нормированные спектры оптической плотности D/D_{\max} для полос поглощения, возникающих при облучении пленок и ДС WO_3 : 1 — для НП при облучении в вакууме, 2 — для ДС при облучении в вакууме, 3 — для ДС при облучении в парах воды, 4 — для ПП после облучения ДС в парах воды и последующего стравливания НП.

полосу поглощения, возникающую при инжекции атомов водорода в НП, технология получения которых описана выше.

Объемная концентрация атомов водорода N_v , инжектированных в пленки, определялась из спектров оптического поглощения, возникающего при инжекции в оксид водородных атомов. При этом использовалась известная формула Смакулы [7]:

$$N_v f = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} W, \quad (1)$$

где f — сила осциллятора оптического перехода, n — показатель преломления, α_{\max} — коэффициент поглощения в максимуме полосы (cm^{-1}), W — полуширина полосы (eV). Если не учитывать потери на отражение, то:

$$\alpha \approx 2.31D/d, \quad (2)$$

где D — оптическая плотность, а d — толщина пленки.

По данным измерений определялись D_{\max} и W . Величина показателя преломления для этих пленок составляет $n = 2.2$ [8]. Значение силы осциллятора для оптических переходов в WO_3 , относящихся к межвалентным переходам с переносом заряда между соседними катионами, принималась $f = 0.1$ [2]. Рис. 2 показывает зависимости поверхностной концентрации $N_s = N_v d$ инжектированных водородных атомов от времени облучения t . Облучение проводилось при различном содержании молекул воды в замкнутой кювете. Наименьшая ФЧ наблюдается при облучении пленок на воздухе при $\sim 50\%$ влажности (кривая 2). Соединения H_xWO_3 окисляются кислородом воздуха даже при комнатной температуре [9], и часть образовавшихся центров окраски исчезает из-за обратной реакции. Поэтому в вакууме ФЧ оказывается больше, чем на воздухе при нормальной влажности (сравнить кривые 1 и 2). Наибольшая скорость процесса достигается при использовании воды в качестве провайдера диффузии (кривые 3 и 4). Вода, адсорбированная в порах, ограничивает доступ кислорода к поверхности оксида, подавляя обратную реакцию окисления, и резкий рост ФЧ пленок достигается даже на воздухе. Таким образом, адсорбция воды на поверхности НП с адсорбированными молекулами ДМФА приводит к резкому росту ФЧ пленок.

Доказать, что именно ускорение диффузии протонов с помощью специальных путей — цепочек воды приводит к росту ФЧ, можно с помощью структуры, состоящей из двух различных слоев WO_3 .

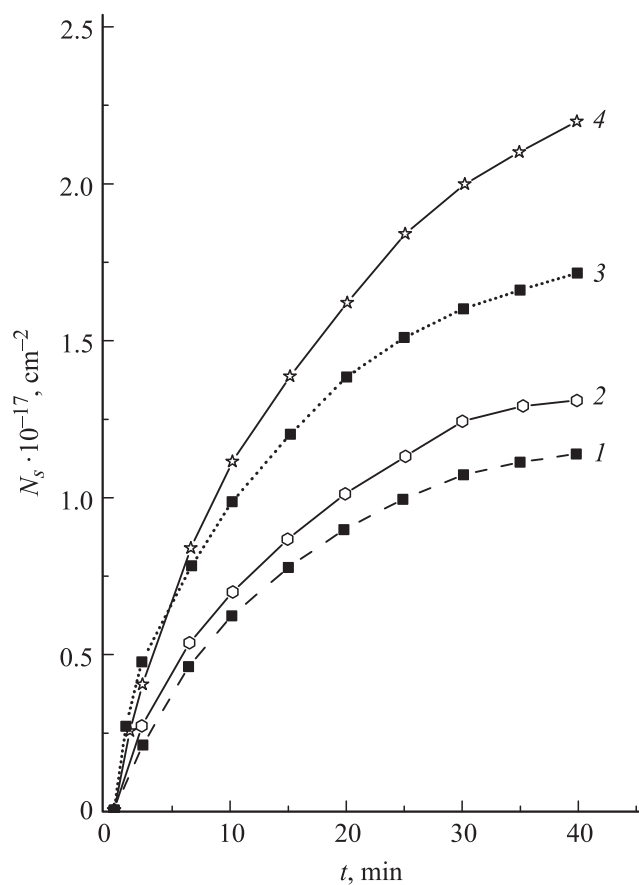


Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации атомов водорода N_s (центров окраски), инжестрированных в НП от времени облучения t : 1 — облучение в вакууме 10^{-2} mbar, 2 — облучение на воздухе при относительной влажности 50%, 3 — облучение в откачанной до вакуума 10^{-2} mbar кювете при парциальном давлении воды паров 8 mbar, 4 — облучение на воздухе при относительной влажности 100%. Толщина пленки $d = 1.85 \mu\text{m}$.

На подложку сначала наносились НП WO_3 , которые затем отжигались на воздухе при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов, что уничтожает ФЧ, так как полученные поликристаллические пленки (ПП) со средним размером зерна $\sim 10\ \mu\text{m}$ не обладают пористостью и имеют малую удельную поверхность [10]. На второй стадии на эти пленки наносились описанные выше НП, в которых осуществлялась адсорбция ДМФА. Затем ДС подвергались такому же облучению и в тех же условиях, как и те, результаты по которым представлены на рис. 2. Отмечу особенности в спектрах оптической плотности при облучении ДС в различных средах. Кривая 2 (рис. 1) показывает нормированный спектр полосы поглощения, возникающей при облучении в вакууме, а кривая 3 — для полосы поглощения, возникающей в присутствии паров воды в кювете. Положение этих полос в спектре сильно отличается. Для сравнения на рис. 1 показаны нормированные спектры полос поглощения для НП и ПП (соответственно кривые 1 и 4). Интегральная полоса поглощения для ДС является суперпозицией полос поглощения в НП и ПП. Водородные атомы могут оказаться в ПП (нечувствительной к действию света) только из-за диффузии из НП. Разница в спектрах ДС обусловлена различным распределением водородных атомов между слоями при различных условиях облучения. Вода, адсорбируясь в порах пленок, образует мостики для протонов вдоль поверхности, что делает возможным движение электронно-протонной плазмы в глубь пленки. В конечном счете протоны и электроны достигают ПП, и спектр поглощения ДС претерпевает резкие изменения.

Появление водорода в ПП можно доказать и другим способом. Полученные ДС облучались при абсолютно тех же условиях, что и НП (рис. 2), а затем НП стравливались в 1%-м растворе щелочи. ПП этим раствором не разрушаются. Затем, так же как и в предыдущем случае, измерялись оптические спектры ПП. Нормированный спектр поглощения для ПП показан на рис. 1, кривая 4. По данным оптических измерений и со значением показателя преломления $n = 2.5$ [11], по формуле (1) рассчитаны поверхностные концентрации N_s водородных атомов, инжесктированных в ПП.

Зависимости $N_s = f(t)$ для четырех случаев облучения (рис. 3) показывают, что диффузия водородных атомов в ПП идет значительно эффективнее при адсорбции воды в порах НП. Парадоксальная деталь: даже при облучении на воздухе при нормальной влажности 50% водородные атомы уходят из НП пленки в ПП (кривая 2), и ФЧ

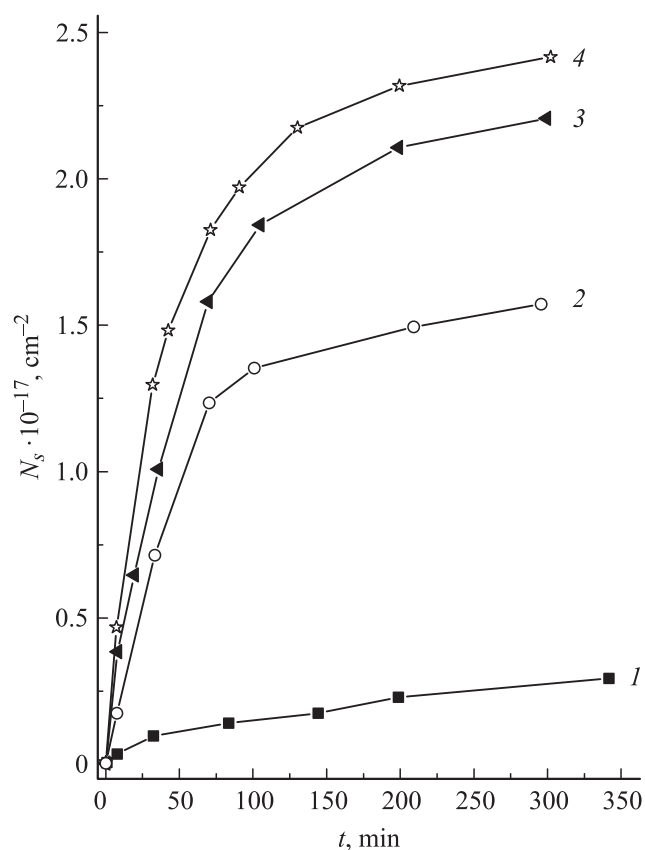


Рис. 3. Зависимость поверхностной концентрации атомов водорода N_s (центров окраски), инжектированных в ПП, от времени облучения t после облучения ДС и травливания НП. Условия облучения те же, что и на рис. 2. Толщины пленок: ПП — $d = 1.6 \mu\text{m}$; НП — $d = 1.4 \mu\text{m}$.

ДС в этом случае намного выше, чем при ее облучении в вакууме. Ситуация является обратной той, которая наблюдается в НП (рис. 2), что объясняется более легким образованием путей диффузии протонов. Наиболее вероятной причиной этого является ориентация пор в направлении диффузии в глубь пленки. ПП обладают сильной текстурой, что,

в свою очередь, способствует ориентированию наносимых на них НП. Известно, что в сильно ориентированных ПП поверхностная диффузия резко ускоряется из-за упорядоченности поверхности пленок [4]. Можно также превращать „неподвижные“ центры в „подвижные“, если облучить ДС в вакууме, а затем, прекратив облучение, выдержать ее в парах воды. Спектр поглощения будет меняться при темновой выдержке, смещаясь от кривой 2 к кривой 3 (рис. 1).

Использование двух видов молекул с различными функциями позволяет резко увеличить ФЧ пленок и ДС WO_3 , что является важным результатом как для создания фотохромных систем, так и для систем преобразования энергии, так как диффузия протонов является важнейшим элементом протонных мембран в топливных элементах.

Список литературы

- [1] *Granqvist C.G.* // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 89.
- [2] *Granqvist C.G.* Handbook of inorganic electrochromic materials. Elsevier, 1995.
- [3] *He T., Yao J.* // Progress in materials science. 2006. V. 51. P. 810.
- [4] *Gavrilyuk A.I.* // Chromic Materials, Phenomena and their Technological Applications / Ed. P.R. Somani. Applied Science Innovations Pvt Ltd. India, 2010. Chapter 14. P. 473.
- [5] *Cukierman S.* // Biochimica et Biophysica Acta. 2006. V. 1757. P. 876.
- [6] *Gavrilyuk A., Tritthart U., Gey W.* // Phil. Mag. 2007. V. 87. P. 4519.
- [7] *Dexter D.L.* // Phys. Rev. 1956. V. 101. P. 48.
- [8] *Deb S.K.* // Philos. Mag. 1973. V. 27. P. 801.
- [9] *Dickens P.G., Moore J.H., Neild D.J.* // J. Sol. State Chem. 1973. V. 7. P. 241.
- [10] *Gavrilyuk A.I., Lanskaya T.G., Chudnovskii F.A.* // Sov. Phys.Tech. Phys. 1987. V. 32 P. 964.
- [11] *Sawada S., Danielson G.C.* // Phys. Rev. 1959. V. 113. P. 1008.