

05;07;12

©1994

ФОТОХРОМИЗМ В ТОНКИХ СЛОЯХ V_2O_5 , ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ “ЗОЛЬ-ГЕЛЬ” ТЕХНОЛОГИИ

А.И.Гаврилюк, Т.Г.Ланская

Интерес, который проявляется к исследованию тонких пленок V_2O_5 , во многом обусловлен как их электрохромными и фотохромными свойствами $[1-3]$, так и перспективами использования в качестве рабочих материалов для создания малогабаритных дисплеев, управляемых светофильтров, элементов плоской оптики и т.п.

Данная публикация представляет собой первое сообщение о фотохромных свойствах аморфных слоев V_2O_5 , полученных с помощью “золь-гель” технологии. Внимание к этим слоям со стороны многих исследователей связано, в первую очередь, с их электрическими характеристиками и возможностью создания на основе гелей V_2O_5 переключающих элементов $[4-6]$.

Слои гелей V_2O_5 были приготовлены следующим образом. В муфельную печь, предварительно нагретую до температуры $750 - 800^\circ C$, помещался кварцевый тигель с порошком V_2O_5 . Вес порошка составлял 4 г. Сразу же после плавления порошка расплав выливался в сосуд, содержащий 100 г дистиллированной воды. Образовавшийся золь тщательно перемешивался в течение нескольких минут, после чего сразу наносился на кварцевые подложки. Образцы высушивались в течение нескольких часов на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности $\sim 50\%$. В результате были получены аморфные слои гелей V_2O_5 $[4-6]$. Толщина слоев варьировалась в пределах от 0.5 до 6 мкм. Полученные слои обладали достаточно хорошей прозрачностью. Их цвет изменялся с толщиной от желтого до темно-красного.

Для реализации в этих слоях фотохромного эффекта образцы помещались в специальную кювету с кварцевым окном. Кювета откачивалась до давления $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст., после чего в нее напускались пары метанола (CH_3OH), давление которых составляло 40 мм рт. ст. Затем проводилось облучение образцов нефилтрованным светом ртутной лампы ПРК-4 мощностью 250 Вт. Расстояние между лампой и образцом составляло 25 см. Температура образцов в процессе облучения не превышала $25^\circ C$.

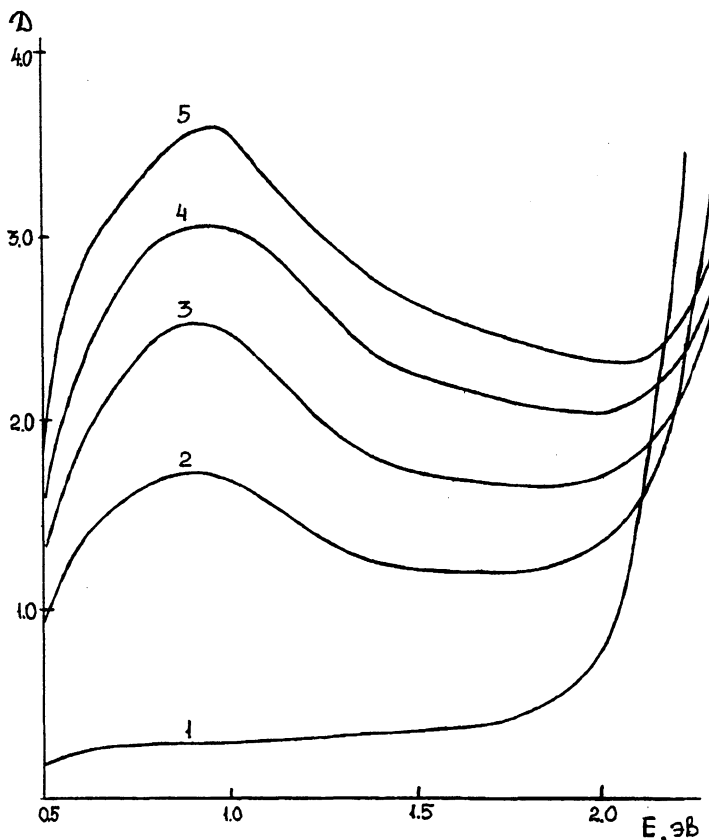
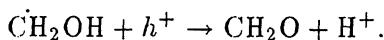
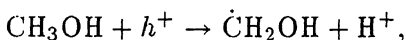


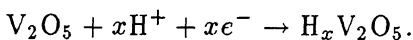
Рис. 1. Спектральные зависимости оптической плотности D слоев гелей V_2O_5 до и после облучения УФ светом: 1 — до облучения, 2 — время облучения 30 мин, 3 — время облучения 1.5 ч, 4 — время облучения 3 ч, 4 — время облучения 5 ч. Толщина слоя $d = 5.5$ мкм.

На рис. 1 представлены спектры поглощения аморфных слоев V_2O_5 до и после их облучения несколькими дозами света ртутной лампы. Как видно из этого рисунка, в слоях гелей V_2O_5 наблюдается ярко выраженный фотохромный эффект. Во-первых, при облучении происходит сдвиг края собственного поглощения V_2O_5 в область бóльших энергий. Во-вторых, появляется широкая и бесструктурная полоса поглощения негауссовой формы с максимумом при $E = 0.92$ эВ ($\lambda = 1.35$). Следует отметить, что сильный сдвиг края собственного поглощения в область бóльших энергий и появление небольшого дополнительного поглоще-

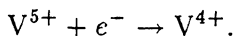
ния в видимой области спектра являются типичными для электрохромного и фотохромного эффекта в пленках V_2O_5 . Подобные изменения в спектрах наблюдались в аморфных пленках V_2O_5 , полученных термическим испарением порошка в вакууме [1-3]. Известно, что сдвиг края собственного поглощения и небольшое увеличение поглощения в видимой области спектра связаны с образованием кислородных вакансий в V_2O_5 . Появление полосы поглощения в ИК области спектра с максимумом при $E = 0.92$ эВ ($\lambda = 1.35$ мкм) вызвано другим механизмом образования центров окраски. Адсорбция метанола и других водородосодержащих соединений на поверхности ряда предельных оксидов переходных металлов позволяет осуществить инжекцию в оксиды водородных атомов при возбуждении поверхности светом с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны E_g [7-10]. Адсорбированные молекулы CH_3OH могут окисляться фоторожденными дырками по схеме [10]:



Отщепленные от молекул CH_3OH водородные атомы инжектируются в структуру оксида, что приводит к образованию водородных оксидных бронз [7-10]:



Инжекция водорода в оксид вызывает появление низковалентных катионов переходных металлов и, как следствие этого, изменение оптических и электрических параметров оксидов [7-10]:



Очевидно, что возникновение полосы поглощения с максимумом при $E = 0.92$ эВ ($\lambda = 1.35$ мкм) в слоях V_2O_5 связано с инжекцией водородных атомов. При этом цвет слоев изменяется от желтого до темнозеленого в более тонких слоях и от красного до черного в более толстых.

Эффективность фотоинжекции водорода в оксиды переходных металлов определяется совокупностью целого ряда параметров, таких, как величина удельной поверхности оксида, величина кислотности Льюиса поверхностных адсорбционных центров, коэффициент диффузии водорода, положение уровня Ферми в оксиде, размеры и форма пор, сила осциллятора оптического перехода для инжектированных центров окраски, и т.п. [10].

Становится понятным, что слои аморфного геля V_2O_5 удовлетворяют ряду важных требований, благодаря чему и достигается достаточно высокая эффективность инъекции водорода.

1. Поверхность геля обладает порами с достаточно большим диаметром, что позволяет молекулам CH_3OH легко обмениваться местами с молекулами воды, адсорбированными на поверхности оксида.

2. На поверхности оксида присутствует значительное число центров адсорбции, имеющих промежуточную величину кислотности Льюиса. Это, с одной стороны, не позволяет осуществить сильную связь между адсорбционным центром и молекулой воды (иначе обмен между молекулами воды и CH_3OH на адсорбционных центрах был бы затруднен), а, с другой стороны, обеспечивает достаточную связь между молекулой CH_3OH и поверхностью для того, чтобы фоторожденная дырка могла окислить адсорбированную на поверхностном центре молекулу CH_3OH .

3. Отщепленные от молекул CH_3OH водородные атомы имеют высокую подвижность в структуре геля. Это подтверждается резким увеличением фотохромной чувствительности с толщиной слоя. Образование фотоотщепленных водородных атомов происходит в слое толщиной не более 1 мкм (глубина проникновения света). Быстрая диффузия водородных атомов на всю толщину слоя приводит к понижению положения уровня Ферми на поверхности оксида и, как следствие, к увеличению эффективности фотоинъекции водорода [10]. Именно для того чтобы понизить уровень Ферми в исходном образце (уменьшая концентрацию кислородных вакансий), температура плавления порошка при образовании золя должна быть минимально возможной (не более $800^\circ C$). С этой же целью минимизируется время выдержки расплава перед образованием золя.

Кроме оптических параметров при фотоинъекции водорода в слоях гелей V_2O_5 изменяется и их электропроводность, что иллюстрирует рис. 2.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности гелей V_2O_5 в качестве фотохромных материалов. Отметим, что тонкие пленки V_2O_5 , полученные методами термического вакуумного испарения, не увеличивают свою фоточувствительность при облучении в парах CH_3OH , т. е. фотоинъекция водорода в этом случае не наблюдается. Таким образом, гели, по сравнению с аморфными пленками V_2O_5 , полученными с помощью вакуумной технологии, являются предпочтительными с точки зрения эффективности фотохромного эффекта.

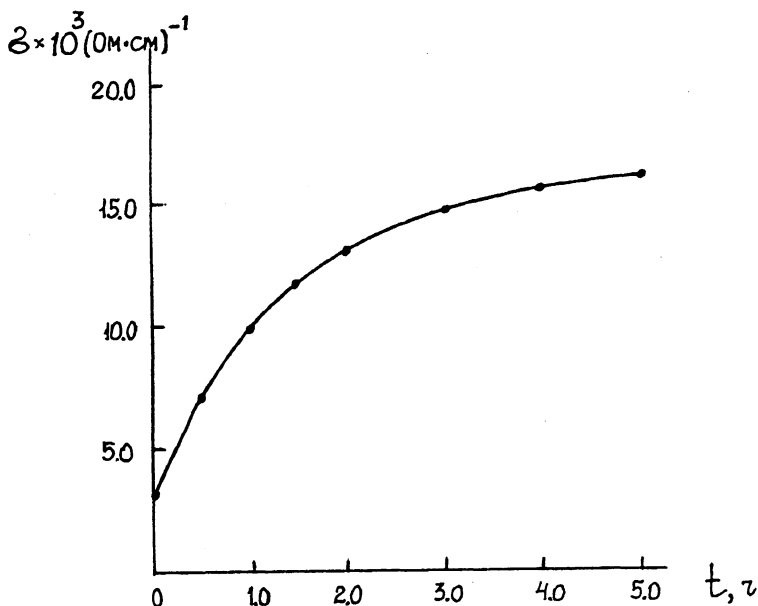


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности σ от времени облучения t слоев гелей V_2O_5 .

В заключение авторы выражают благодарность Ф.А. Чудновскому за интерес и поддержку работы.

Список литературы

- [1] Гаврилюк И.А., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. В. 4. С. 174-177.
- [2] Гаврилюк А.И., Рейнов Н.М., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 20. С. 1227-1230.
- [3] Гаврилюк А.И., Мансуров А.А., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 11. С. 693-697.
- [4] Bullo J., Gallais O., Gauthier M., Livage J. // Phys. Status Sol. (a). 1982. V. 71. N 1. P. K1-K4.
- [5] Bullo J., Gallais O., Gauthier M., Livage J. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. N 12. P. 986-988.
- [6] Kahn A., Livage J., Collongues R. // Phys. Status Sol. (a). 1974. V. 26. N 1. P. 175-179.
- [7] Гаврилюк А.И., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 19. С. 1196-1199.

- [8] *Гаврилюк А.И., Ланская Т.Г., Мансуров А.А., Чудновский Ф.А.* // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 1. С. 200-206.
- [9] *Гаврилюк А.И., Гусинский Г.М., Мансуров А.А. и др.* // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 7. С. 2053-2056.
- [10] *Гаврилюк А.И., Секушин Н.А.* Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л., 1990. 104 с.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
22 ноября 1993 г.