

УДК 535.375.77.01.54

НЕМОНОТОННОСТЬ ПОВЕДЕНИЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ НА РАННЕЙ СТАДИИ ФОТОЛИЗА AgCl

© 2003 Е. П. Татьяна

Воронежский государственный университет

В работе методом фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) исследовалось влияние ультрафиолетового облучения при комнатной температуре на свойства адсорбированных на поверхности микрокристаллов хлорида серебра серебряных центров. Показано, что на ранней стадии фотолиза происходит в основном объединение имеющихся на поверхности серебряных частиц. Обнаружена зависимость протекания этого процесса от начального состояния поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что сернистая сенсбилизация в значительной мере влияет на соотношение примесных состояний в микрокристаллах галогенидов серебра. Особенно важно подчеркнуть, что при этих обработках значительно меняется структура и число серебряных центров, играющих важную роль в фотохимическом процессе в этих кристаллах [2, 3]. Поэтому в этой работе исследовались только эти серебряные центры. С этой целью проводилась обработка микрокристаллов хлорида серебра растворами, которые позволяют менять концентрацию исследуемых центров, а также облучение образцов ультрафиолетовым светом. Все исследования были проведены с использованием метода фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ), позволяющей изучать не только изменение концентрации исследуемых центров, но и их эффективные сечения, что позволяет судить о процессах объединения или, наоборот, распада серебряных центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования осуществлялись на автоматическом спектральном комплексе, представляющем собой высокочувствительный фотометр, работающий в режиме счета фотонов на базе дифракционного монохроматора МДР-4. Исследуемый образец размещался в вакуумном оптическом криостате при давлении 10^{-6} мм рт. ст. и температуре 77 К (подробное описание и схема установки сделано

в работе [4]). Источником УФ излучения служила лампа ДРК-120 (фильтрами из спектра выделялась длина волны $\lambda_{\max} = 365$ нм, плотность потока излучения $I \sim 2 \cdot 10^{15}$ квант/(сек · см²)). Генерированные возбуждающим УФ-излучением электроны и дырки попадают как на центры рекомбинации, так и на ловушки. После затухания «стационарного свечения» на «этапе темнового промежутка» [4] электроны локализованы на ловушках, энергия оптической ионизации которых больше kT , из которых они могут быть освобождены квантом света, соответствующей энергии. Выброшенные в зону проводимости электроны могут рекомбинировать с локализованными на центрах свечения дырками, и вызывать фотостимулированную вспышку люминесценции (ФСВЛ), регистрируемую в основной полосе люминесценции с $\lambda_{\max} = 490$ нм. Регистрация зависимости ФСВЛ от времени позволяет определить значение высвеченной светосуммы S для данного кванта стимулирующего излучения, которая пропорциональна числу захваченных электронов на ловушки n_0 [5]. Кроме того, одним из важных параметров ФСВЛ является коэффициент кинетики K численно равный отношению амплитуды ФСВЛ S_a к полной высвеченной светосумме S . Где амплитуда вспышки $S_a \sim I_{\text{ик}} \sigma n_0$, пропорциональна произведению плотности потока стимулирующего излучения $I_{\text{ик}}$ на эффективное сечение ловушки к поглощению стимулирующего излучения σ и на число захваченных электронов на эти ловушки n_0 [5]. Тогда коэффициент кинетики $K = S_a / S = \sigma I_{\text{ик}} n_0 / n_0 \sim \sigma$

пропорционален σ и следовательно, характеризует эффективные сечения исследуемых ловушек.

Образцы порошкообразного хлористого серебра приготавливались обычным методом сливания растворов химически чистого азотнокислого серебра и хлористого натрия. Поскольку известно, что в фотохимическом процессе активное участие принимают адсорбированные ионы и атомы серебра образцы после первичных исследований подвергались обработкам, изменяющим их концентрацию. Предварительно микрокристаллы AgCl подвергались воздействию 0,5 % раствора HCl, что должно было снижать концентрацию адсорбированных ионов серебра [3]. В дальнейшем они обрабатывались растворами AgNO₃ с концентрациями 10⁻⁸—10⁻³ моль/л, что позволяло создать искусственно на поверхности AgCl некоторое количество адсорбированных ионов Ag⁺ и малоатомных кластеров серебра атомно-молекулярной дисперсности. Затем все эти образцы экспонировались дозированным количеством ультрафиолетового излучения и вновь исследовались.

Экспонирование образцов осуществлялось тем же источником света, который вызывал генерацию свободных носителей заряда. Доза облучения определялась длительностью непрерывного облучения светом лампы. Засветка проводилась при комнатной температуре, для чего образец отогревался, а затем, для проведения измерений снова охлаждался до температуры жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены спектры стимуляции вспышки люминесценции образцов, необработанных и обработанных растворами соляной кислоты и азотнокислого серебра. По оси ординат отложена величина светосуммы ФСВЛ. Поскольку в люминесцентных исследованиях большую роль играют центры безызлучательного перехода, которые могут образовываться при различных видах обработки и экспонировании образцов, интенсивность вспышки люминесценции нормировалась на соответствующее значение интенсивности стационарной люминесценции. Видно, что зависимости $S(E)$ монотонно возрастают с ростом энергии кванта света. Поведение кривых (рис. 1а) указывает на то, что обработка раствором соляной кислоты приводит к увеличению интенсивности светосуммы, в диапазоне 0,6—1,7 эВ (кривая 2). В области энергий 1,8—2,0 эВ заметного изменения не наблюдается. Последующая обработка раствором азотнокислого серебра концентрацией 10⁻⁸ моль/л, восстанавливает первоначальные значения светосуммы в диапазоне 0,6—1,6 эВ и уменьшает в области 1,8—2,0 эВ (кривая 3). При увеличении концентрации раствора AgNO₃ (кривая 4) происходит увеличение интенсивности светосуммы всем диапазоне энергий относительно кривой 3.

Такие изменения в спектрах ФСВЛ связаны с изменениями концентраций ловушек различной глубины под влиянием обработок. Можно предположить, что избыток хлора созда-

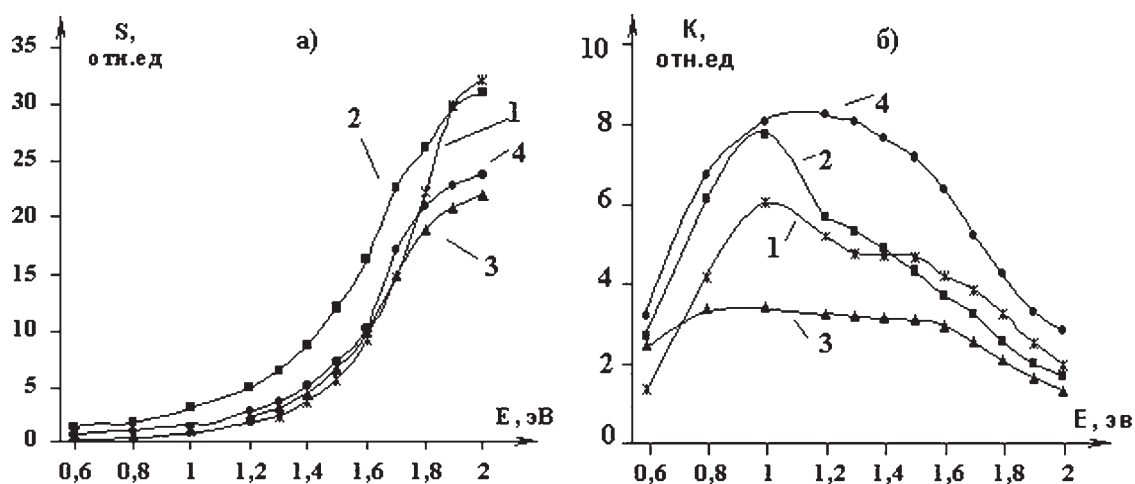


Рис. 1. Спектр фотостимулированной вспышки люминесценции (а), и зависимость коэффициента кинетики от энергии квантов стимулирующего излучения (б): 1 — ничем не обработанного AgCl; 2 — AgCl, обработанного HCl; 3 — обработанного последовательно HCl и AgNO₃ концентрацией 10⁻⁸ моль/л; 4 — 10⁻⁵ моль/л

ет много электронных ловушек с глубиной 0,6—1,7 эВ. Кроме того, на рис. 1б, видно что наибольшими эффективными сечениями при этом обладают ловушки с $E = 1,1$ эВ (кривая 2). При адсорбции малого количества серебра наблюдается эффект самоочищения поверхности, так как при этом уменьшаются как концентрации так и эффективные сечения электронных ловушек во всем диапазоне энергии. При увеличении содержания серебра в обрабатываемом растворе на три порядка происходит появление новых центров (кривая 4, рис. 1а), эффективные сечения которых значительно увеличиваются во всем диапазоне энергий (кривая 4, рис. 1б). Это можно объяснить тем, что при обработке раствором AgNO_3 концентрацией 10^{-5} моль/л происходит адсорбция на поверхность серебряных кластеров различной степени дисперсности.

Спектры фотостимулированной вспышки для экспонированных образцов в случаях,

когда образец подвергался предварительной обработке, ведут себя практически одинаково. Сначала при малых дозах облучения происходит уменьшение светосуммы. Но в зависимости от предварительной обработки образца, проявляется в спектре это по-разному. Так, в случае образца, обработанного соляной кислотой, первоначальное уменьшение интенсивности происходит в области 1,2—2,0 эВ (кривая 2, рис. 2а). При дальнейшей обработке AgNO_3 малой концентрацией (10^{-8} моль/л), это уменьшение наблюдается во всем диапазоне энергий (кривая 2, рис. 3а), а при увеличении концентрации (до 10^{-5} моль/л) заметны уменьшения в области 1,8—2,0 эВ (кривая 2, рис. 4а). Эффективные сечения образующихся центров для всех перечисленных образцов растут в области 1,2—2,0 эВ и во всех случаях наибольшие сечения имеют центры с $E \sim 1,6$ эВ (кривые 2, рис. 2, 3, 4б). Так как на фоне уменьшения концентрации глубоких ловушек,

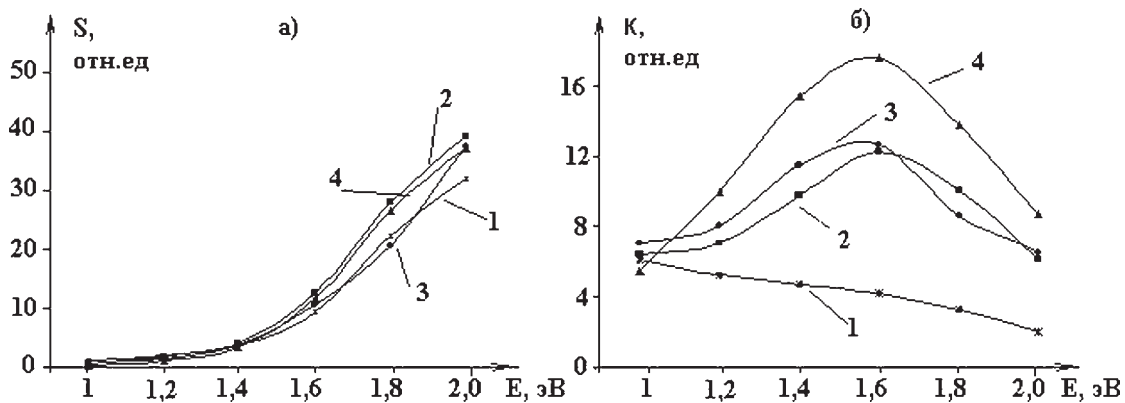


Рис. 2. Зависимости светосуммы (а), и коэффициента кинетики от энергии квантов стимулирующего излучения (б) от времени облучения УФ-светом МК AgCl , обработанного HCl : 1 — не засвеченный образец, 2 — 5 с; 3 — 60 с; 4 — 120 с

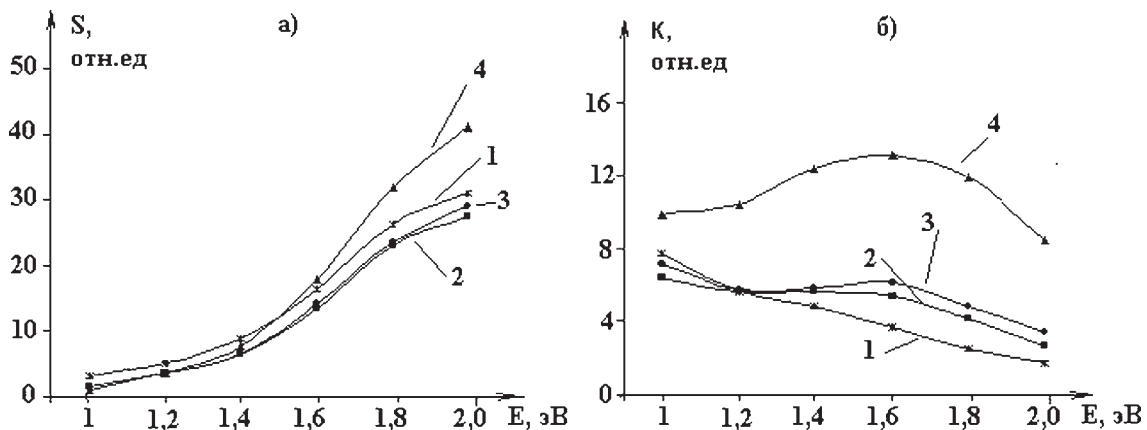


Рис. 3. Зависимости светосуммы (а), и коэффициента кинетики от энергии квантов стимулирующего излучения (б) от времени облучения УФ-светом МК AgCl , обработанного последовательно HCl и раствором AgNO_3 концентрации 10^{-8} моль/л: 1 — не засвеченный образец, 2 — 5 с; 3 — 60 с; 4 — 120 с

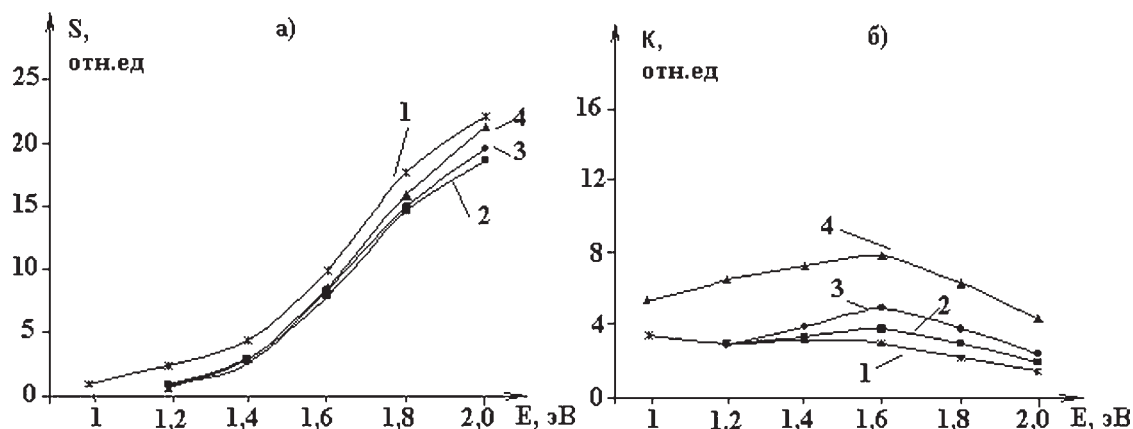


Рис. 4. Зависимости светосуммы (а), и коэффициента кинетики от энергии квантов стимулирующего излучения (б) от времени облучения УФ-светом МК AgCl, обработанного последовательно HCl и раствором $AgNO_3$ концентрации 10^{-5} моль/л: 1 — не засвеченный образец, 2 — 5 с; 3 — 60 с; 4 — 120 с

которым соответствуют адсорбированные частицы серебра атомной дисперсности, происходит рост эффективных сечений центров с меньшей энергией оптической ионизации, то можно предполагать, что в начальной стадии фотолиза идет объединение мелких серебряных частиц в более крупные. Концентрация которых, растет медленней, чем уменьшение концентрации отдельных мелких частиц.

Затем при дальнейшем увеличении дозы облучения в 2 раза (до 10 с) наблюдается увеличение интенсивности светосуммы в области 1,8—2,0 эВ (кривые 3, рис. 2, 3, 4а) и продолжающийся рост эффективных сечений (кривые 3, рис. 2, 3, 4б) в области 1,2—2,0 эВ. Видимо на поверхности микрокристаллов появляются новые частицы серебра атомной дисперсности, и продолжается объединение

имеющихся и вновь образующихся частиц в более крупные кластеры. При более длительной засветке образцов наблюдается значительное укрупнение частиц, так как растут эффективные сечения (кривые 4, рис. 2, 3, 4б), но при этом рост концентрации их незначителен (кривые 4, рис. 2, 3, 4а). Что говорит о том, что образующиеся крупные частицы могут играть роль центров безызлучательной рекомбинации.

В случае, когда образец не был подвергнут обработке, изменения спектра фотостимулированной вспышки под влиянием УФ-облучения носили другой характер. Сначала при малой дозе облучения наблюдается увеличение светосуммы в области 1,4—2,0 эВ (кривая 2, рис. 5а), при этом коэффициент кинетики также увеличивается в этом диапазоне (кривая 2, рис. 5а). Это говорит о по-

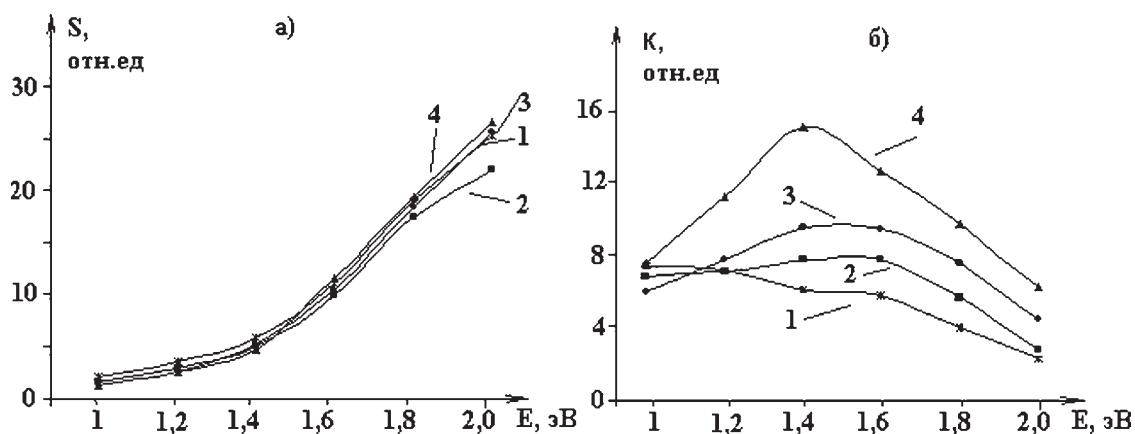


Рис. 5. Зависимости светосуммы (а), и коэффициента кинетики от энергии квантов стимулирующего излучения (б) от времени облучения УФ-светом МК AgCl: 1 — не засвеченный образец, 2 — 5 с; 3 — 60 с; 4 — 120 с

явлении новых серебряных частиц на поверхности. При увеличении времени облучения до 10 с, заметен спад интенсивности высвеченной светосуммы в указанном выше диапазоне (кривая 3, рис. 2а), кроме того, эффективные сечения центров имеющих энергию оптической ионизации в области 1,6—2,0 эВ уменьшаются, а в области 1,1—1,6 эВ — увеличиваются (кривая 3, рис. 2б). Здесь наблюдается, по-видимому, процесс объединения серебряных частиц в малоатомные комплексы. И дальнейшая засветка, как и в описанных выше случаях, также приводит к росту числа и размеров исследуемых центров (кривые 4, рис. 2).

Таким образом, можно предположить, что объединение имеющихся частиц серебра под действием УФ-света возможно только при определенной концентрации этих частиц. В

случае необработанного образца первоначально этих центров было недостаточно, и только после появления под действием УФ-света нового числа центров стало возможно их дальнейшее укрупнение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волошина Т.В., Латышев А.Н., Леонова Л.Ю., Ефимова М.А. и др. // Журн. научн. и прикл. фототгр. 2001. Т. 46. № 5. С. 68—72.
2. Латышев А.Н. // Журн. научн. и прикл. фототгр. 2001. Т. 46. № 5. С. 3—12.
3. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука. 1972. 400 с.
4. Латышев А.Н., Клюев В.Г., Кустов А.И., Овчинников О.В. и др. // Поверхность. 2001. № 11. С. 76—81.
5. Кушнир М.А., Латышев А.Н., Шунина В.А. // ЦИОНТ ПИК ВНИТИ № 1, № 848-82. Деп. 1982. 36 с.