

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКРАШИВАНИЕ ТОНКИХ ГРАНУЛЯРНЫХ СЛОЕВ Ag—AgJ

*Л. А. Агеев, Т. И. Максименко, В. К. Милославский,
И. Н. Шкляревский и Н. Ядамсүрэн*

Исследовано влияние частичного иодирования и последующего облучения светом на аномальную полосу поглощения в гранулярных слоях Ag. Иодирование приводит к длинноволновому сдвигу полосы, последующее облучение — к ее ослаблению и размытию. Анализируется возможность определения толщины оболочки AgJ вокруг гранулы Ag. Обсужден механизм фотохимического окрашивания слоев Ag—AgJ. Результаты оптических исследований сопоставлены с данными электронной микроскопии.

В тонких островковых слоях Ag наблюдается полоса поглощения, связанная с плазменным резонансом в гранулах, формирующих слой. Положение полосы зависит от формы, размеров частиц и их взаимодействия. Немаловажное значение имеет также химическое взаимодействие гранул с окружающей атмосферой, в результате которого на поверхности гранулы образуется тонкая диэлектрическая оболочка, приводящая к ослаблению и смещению полосы плазменного резонанса. Влияние оболочек на оптические свойства гранулярных слоев изучено мало, в то же время оболочки во многих случаях играют определяющую роль в форме и положении резонансной полосы. В [1] показано, что контролируемое воздействие паров J_2 на гранулярные слои Ag значительно изменяет их окраску и приводит к смещению максимума полосы в сторону длинных волн на 1500 Å (от 4700 до 6200 Å). Сдвиг полос и их ослабление качественно предсказывается на основании теории Ми, обобщенной Шифриным [2] на случай малых сфер, окруженных оболочкой. Для более полного сопоставления теории и эксперимента желательно наряду с оптическими провести структурные исследования слоев, что явилось одной из целей настоящей работы. Представляет также интерес исследование фотохимических превращений в фоточувствительных слоях Ag—AgJ.

В качестве исходных образцов для экспериментов использовались гранулярные слои Ag, приготовленные вакуумным осаждением на нагретые до 300°С стеклянные подложки. Одновременно приготавливалась серия из трех образцов одинаковой толщины; идентичность образцов контролировалась по совпадению спектров пропускания. Два образца подвергались частичному иодированию путем экспозиции в насыщенных парах J_2 при 20°С до заметного изменения окраски. Спектры поглощения образцов измерялись на спектрофотометре СФ-4 в диапазоне 350—1000 нм. Электронномикроскопические снимки были получены на микроскопе ЭМ-7. Так как под действием электронного пучка иодистое серебро разлагается с выделением серебра на подложке [3], что является нежелательным эффектом, образцы перед съемкой подвергались специальной обработке, приводящей к удалению AgJ из слоя. Последнее достигалось путем погружения пленок в 2.5%-й водный раствор NH_4OH на 20 мин. В результате обработки в пленке сохраняется Ag, не вступившее в реакцию с J_2

при ее частичном иодировании. Полное отсутствие AgJ контролировалось по восстановлению окраски, характерной для гранулярных слоев Ag, и по исчезновению узкого экситонного пика AgJ при 2.95 эв.

Результаты структурных и оптических измерений на одной из серий образцов даны на рис. 1—3. Исходный слой серебра имеет высокий фактор заполнения ($q=0.535$) и средний размер зерен $\rho_0=250 \text{ \AA}$. Последний был найден по максимуму кривой распределения частиц по размерам (рис. 2). После частичного иодирования и последующего удаления AgJ фактор q падает до 0.43, множество мелких зерен диаметром $<50 \text{ \AA}$ исчезает и средний размер зерен уменьшается до $\rho_1=215 \text{ \AA}$ (рис. 2). Гистограмма обработанного слоя указывает на меньшую дисперсию зерен по размерам по сравнению с исходным слоем, однако заметен небольшой рост числа гранул размером $>300 \text{ \AA}$. Грубая оценка по среднему диаметру показывает, что в результате частичного иодирования из слоя удаляется 35% Ag; оценка по факторам заполнения с учетом уменьшения средней толщины слоя дает близкую величину (31%).

Различные стадии химической обработки слоя находят свое отражение и в спектрах поглощения. Исходный образец имеет полосу поглощения с максимумом при 2.56 эв (рис. 3, кривая 1); иодирование приводит к значительному сдвигу полосы до 2.14 эв (кривая 2). В результате закрепления максимум вновь смещается в сторону больших энергий до 2.75 эв (кривая 3), поглощение в максимуме падает по сравнению с исходным образцом, однако в области низких энергий ($<2 \text{ эв}$) несколько возрастает. Таким образом, наблюдается неплохое согласие между данными оптических и структурных измерений. Уменьшение среднего размера гранул приводит к коротковолновому сдвигу и ослаблению максимума резонансной полосы Ag, что согласуется с данными работы [1], а появление дополнительного поглощения при $\hbar\omega < 2 \text{ эв}$ определяется ростом числа частиц с $\rho > 300 \text{ \AA}$. Следует заметить, что изменение формы гистограммы при одном и том же среднем диаметре частиц Ag, по-видимому, не влияет на положение максимума резонансной полосы, а сказывается только на форме ее крыльев. Поскольку в дальнейшем сравниваются частоты максимумов различных полос поглощения, влияние дисперсности частиц Ag на форму полосы специально не изучалось.

Представляет интерес оценка ρ_1/ρ_0 по сдвигу резонансного пика в частично иодированном слое относительно пика чистой пленки Ag. Расчет по теории Шифрина [2] с учетом применимости формул теории свободных электронов для описания дисперсии оптических констант Ag в видимой области дает следующее соотношение между частотами резонансных пиков [1]:

$$\omega_m^2 = \omega_{0m}^2 \frac{(\varepsilon + 2)(n^2 + a)}{n^2(\varepsilon + 2) + a(\varepsilon + 2n^2)}. \quad (1)$$

Здесь ω_{0m} — собственная частота для сферических частиц, находящихся в вакууме, $a = [(1-p^3)/3p^3](n^2+2)$, $p = \rho_1/\rho_2$, ρ_1 — диаметр металлического ядра, ρ_2 — полный диаметр частицы, n — показатель преломления обо-

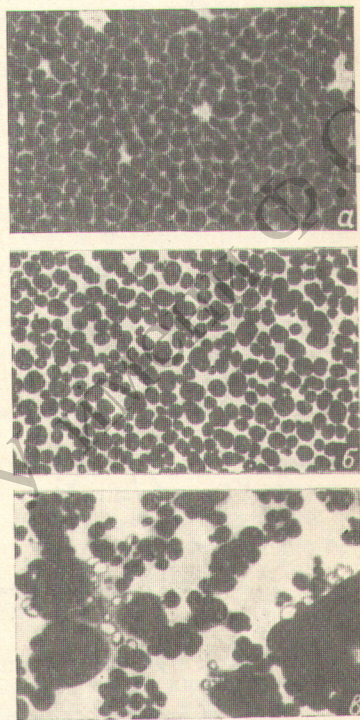


Рис. 1. Микрофотографии слоев Ag, увеличение 75 000.

a — исходная пленка Ag, *b* — после иодирования и удаления AgJ, *в* — после иодирования, облучения и удаления AgJ.

лочки, $\epsilon-1$ — вклад в диэлектрическую постоянную металла за счет междузонных переходов [5]. Отметим, что (1) выведена для случая невзаимодействующих частиц очень малых размеров. В то же время взаимодействие между гранулами [6] и их конечный размер приводит к сдвигу ω_m и ω_{0m} в сторону низких энергий. С другой стороны, если сравнивать слои Ag и Ag—AgJ с одинаковым значением ρ_1 , следует ожидать слабую зависимость разности $\omega_{0m}-\omega_m$ от указанных факторов, особенно при малой толщине диэлектрической оболочки.

Все величины в (1), кроме p , известны из оптических экспериментов. Величина $n=2.24$ при $\lambda=600$ нм [7], $\epsilon=4$ [5], $\hbar\omega_{0m}=2.75$ эв, $\hbar\omega_m=2.14$ эв (рис. 3). Отсюда $p=0.685$. По величине p найдем $p_0=\rho_1/\rho_0$, где ρ_0 — диаметр исходной гранулы, так как

$$p_0 = p \left[\frac{\gamma}{1 + (\gamma - 1) p^3} \right]^{1/3}, \quad (2)$$

где γ — отношение объемов диэлектрической оболочки и металла, перешедшего в результате реакции в соединение: $\gamma = M_2 d_1 / M_1 d_2$; $M_{1,2}$ и $d_{1,2}$ —

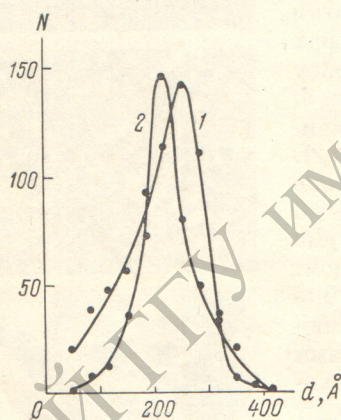


Рис. 2. Кривая распределения частиц Ag по размерам.

N — число частиц, d — их диаметр. Площадь пленки $42 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$. 1 — исходная пленка Ag, 2 — после иодирования и удаления AgJ.

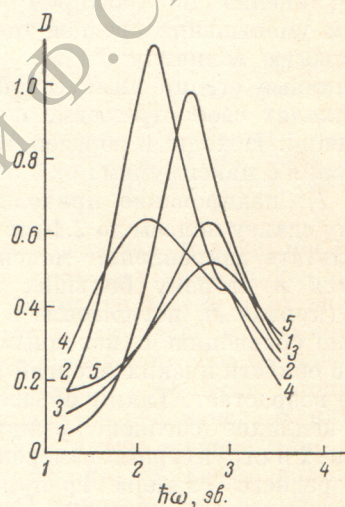


Рис. 3. Кривые дисперсии оптической плотности D .

1 — исходная пленка Ag, 2 — после иодирования, пленка Ag—AgJ, 3 — после удаления AgJ из пленки Ag—AgJ, 4 — Ag—AgJ после облучения, 5 — после удаления AgJ из облученной пленки Ag—AgJ. Кривые 1, 3 и 5 относятся к образцам, микрофотографии которых даны на рис. 1, а—в соответственно.

молекулярные веса и плотности металла и соединения. Для случая Ag и AgJ $\gamma=4.03$, отсюда $p_0=0.87$. Последняя величина хорошо согласуется с величиной $p_0=0.86$, найденной по гистограммам. Все это указывает на применимость (1) для оценки толщин диэлектрических оболочек, образующихся вокруг металлических гранул. Отметим, что по сдвигу плазменного пика можно определить оболочки толщиной $2 \div 5 \text{ \AA}$ и в этом отношении по своей чувствительности изучаемый здесь метод может конкурировать с эллипсометрическим.

Известно [8, 9], что пленки AgJ, находящиеся в контакте с поверхностью Ag, обладают высокой фоточувствительностью по сравнению с пленками на диэлектрике. Нами обнаружено, что гранулярные пленки Ag—AgJ при облучении светом от ртутной лампы ПРК-2 через водяной фильтр заметно изменяют свою окраску. Исходные слои Ag—AgJ обычно имеют синюю окраску, облучение придает слоям серый цвет. Изменение окраски сопровождается изменениями в спектре поглощения. Если образец

Ag—AgJ (рис. 3, кривая 2) подвергнуть облучению в течение часа, наблюдается значительное ослабление и размытие пика поглощения (кривая 4). Размытие пика означает укрупнение гранулярных частиц Ag. Этот факт подтверждается спектром образца Ag, приготовленного путем закрепления облученного слоя Ag—AgJ (кривая 5), и микрофотографией этого же образца (рис. 1, *в*). Сильное ослабление максимума при 2.80 эв и рост поглощения в области энергий меньших 2 эв указывает на перераспределение гранул по размерам в пользу частиц серебра больших диаметров ($\sim 1000 \text{ \AA}$) (рис. 1, *в*). Таким образом, в результате фотоллиза AgJ растут частицы Ag, значительно превосходящие по своему диаметру гранулы исходного слоя Ag (рис. 1, *а*).

Данные эксперимента можно объяснить, пользуясь механизмом Мотта и Герни, привлекаемым для объяснения явления видимого почернения в фоточувствительных кристаллах [10]. В исходных слоях Ag—AgJ всегда имеется разброс частиц по размерам. Естественно, что образующиеся в результате фотоллиза AgJ фотоэлектроны и положительные ионы Ag^+ преимущественно захватываются более крупными частицами. Последнее способствует их быстрому росту по сравнению с мелкими. По-видимому, оставшиеся нейтральные атомы галоида приводят к превращению более мелких частиц в AgJ, что и создает перераспределение частиц по размерам в пользу более крупных.

Фактор заполнения q исходного слоя Ag сравнительно велик (рис. 1, *а*) и после иодирования в пленке Ag—AgJ образуется большое число контактов между гранулами AgJ. Потенциальные барьеры между контактирующими гранулами малы и являются слабым препятствием для переноса продуктов фотоллиза внутри AgJ между различными гранулами Ag, что говорит в пользу рассмотренного механизма роста крупных гранул Ag за счет мелких. Однако этот механизм, по-видимому, не является единственно возможным, и поэтому высказанные здесь предположения интересно проверить на слоях Ag—AgJ, имеющих различное число и размеры гранул Ag. Следует сказать, что гранулярные пленки Ag—AgJ являются удобным объектом для изучения механизма фотоллиза из-за легкости структурных исследований и возможности проводить исследования на образцах, отличающихся как величиной, так и взаимным расположением гранул серебра, играющих роль центров стока фотоэлектронов.

Литература

- [1] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. Сб. «Диспергированные металлические пленки», 226., Изд. АН УССР, Киев, 1972.
- [2] К. С. Шифрин. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 2, 15, 1952.
- [3] R. Ostwald, K. G. Welt. J. Vac. Sci. and Techn., 6, 684, 1969.
- [4] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева. Опт. и спектр., 24, 744, 1968.
- [5] В. К. Милославский, Р. Г. Яровая. Опт. и спектр., 21, 708, 1966.
- [6] И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов, Т. И. Корнеева. Опт. и спектр., 34, 729, 1973.
- [7] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. УФЖ, 16, 1593, 1971.
- [8] М. Т. Костышин, Е. В. Михайловская, П. Ф. Романенко. ФТТ, 8, 571, 1966.
- [9] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. Опт. и спектр., 33, 712, 1972.
- [10] П. В. Мейкляр. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. § 8. Изд. «Наука», М., 1972.

Поступило в Редакцию 28 июня 1973 г.