

# ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЙОДИДА СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ

С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. М. Кононов, В. В. Савранский

*Методом атомно-силовой микроскопии исследованы структурные фотохимические изменения нанокристаллов йодида серебра, сенсибилизованных слаболетучими молекулами красителя, находящимися в газовой фазе, вызванные резонансным оптическим излучением.*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, нанокристаллы йодида серебра, поверхностная оптическая сенсибилизация.

Для создания оптико-химических сенсоров часто используются схемы на основе оптического метода поверхностного плазмонного резонанса [1, 2]. В наших схемах моделей сенсоров, работающих в газовых средах, используется структура, состоящая из пленки серебра, в которой возбуждаются поверхностные плазмоны, с нанесенным на него последующим слоем йодида серебра. В работах [3, 4] показано, что в результате проведения процесса поверхностной оптической сенсибилизации (ПОС) слаболетучими молекулами твердотельных красителей при резонансном оптическом возбуждении в полосе поглощения демонстрируется возможность создания работающего в режиме реального времени сенсора для регистрации малых количеств веществ (порядка  $10^{10}$  частиц в  $\text{см}^3$ ) в атмосфере замкнутого объема. Процесс ПОС на красителях заключается в следующем. При возбуждении резонансным излучением в полосе поглощения молекул-сенсибилизаторов, адсорбированных на поверхность нанокристаллов йодида серебра, происходит фотохимическая реакция, в результате которой на поверхности пленки, состоящей из нанокристаллов  $\text{AgI}$  размером приблизительно  $250 \times 250 \text{ нм}^2$ , образуются нанокластеры меньшего размера, состоящие из восстановленного металлического серебра размером приблизительно  $20 \times 20 \text{ нм}^2$ . При этом серебро остается в кристалле, а галоген в виде двухатомных молекул выходит в окружающее пространство. Обычно, чтобы получить кластеры металлического серебра, необходимо длительное воздействие экспонирующего излучения или термическое воздействие. Однако чувствительность пленок

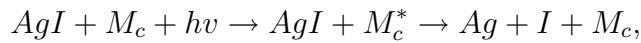
---

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: savran@nsc.gpi.ru.

галогенидов серебра к тому или иному участку спектра экспонирующего излучения резко возрастает в присутствии различных сенсибилизаторов.

Краситель, как сенсибилизатор, обладает светочувствительностью лишь в той области спектра, в которой происходит поглощение фотонов, приводящее к образованию кластеров металлического серебра в кристаллах йодида серебра. Не сенсибилизованные кристаллы галогенидов серебра слабо чувствительны к воздействию оптического излучения. Поверхность, состоящая лишь из кристаллов  $\text{AgI}$ , чувствительна к свету в области длин волн 200–500 нм, и максимум чувствительности приходится на участок 420–450 нм. Положение длинноволновой границы обусловлено тем, что фотоны с длиной волны  $\lambda > 500$  нм не поглощаются кристаллами  $\text{AgI}$ , и поэтому не происходит восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  из решетки нанокристаллов  $\text{AgI}$  до кластеров  $\text{Ag}$ . Эксперименты показывают, что чем больше время экспонирования участка галогенида в области поглощения, тем большее изменение структуры его поверхности (рис. 1).

Схематически действие сенсибилизатора можно представить следующим образом:



где  $M_c$  – молекула сенсибилизатора,  $M_c^*$  – возбужденная молекула сенсибилизатора после поглощения фотона.

Был проведен процесс ПОС, инициированный следовыми количествами молекул твердотельного сенсибилизатора арсеназо III, находящихся в газовой фазе при комнатной температуре и атмосферном давлении. Реакция восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  из решетки нанокристаллов  $\text{AgI}$  до кластеров  $\text{Ag}$  происходила при облучении поверхности галогенида монохроматическим светом с длиной волны  $\lambda = 540$  нм, попадающей в полосу поглощения молекул красителя [5]. Возбужденные лазерным излучением молекулы красителя передают электроны ионам  $\text{Ag}^+$ , при этом квантовый выход образования кластеров металлического серебра в нанокристаллах  $\text{AgI}$ , т.е. отношение числа образовавшихся нейтральных атомов серебра к числу поглощенных квантов излучения, можно оценить из соотношения площадей нанокристаллов, и оно составляет 0.05–0.1 [6].

На рис. 1, 2 представлены результаты наблюдения поверхностной оптической сенсибилизации нанокристаллов йодида серебра молекулами красителя арсеназо III, находящимися в газовой фазе. Изображения получены на атомно-силовом микроскопе (АСМ) при комнатной температуре после воздействия на адсорбированные молекулы красителя возбуждающего излучения с длиной волны 540 нм, совпадающей с максимумом полосы поглощения. На рис. 1(а) показана поверхность исходной поликристаллической

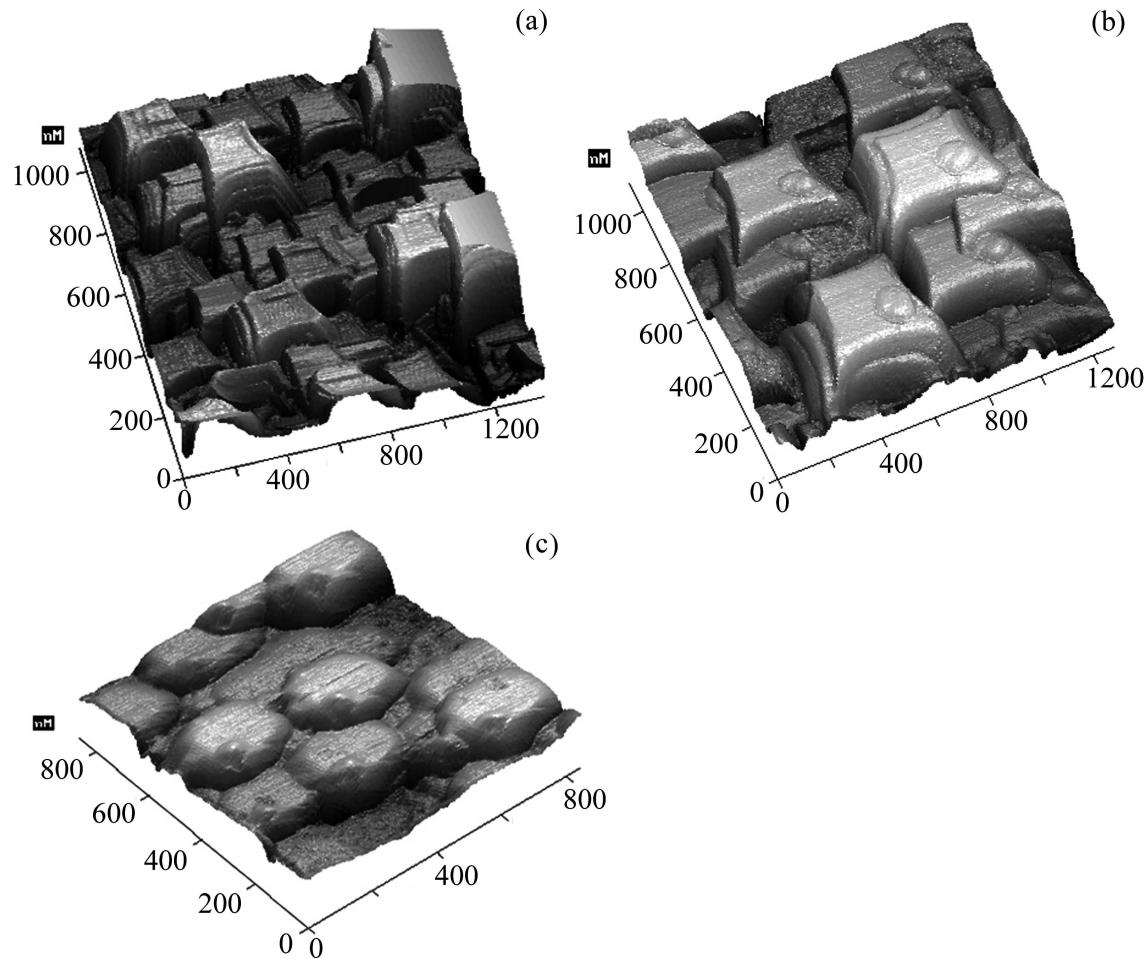


Рис. 1: Разложение кристаллитов  $\text{AgI}$  в присутствии сенсибилизатора арсеназо III. Длительность экспозиции зеленым светом  $\lambda = 540 \text{ нм} \sim 30 \text{ мин. Время между сканами одинаково и приблизительно равно } 30 \text{ мин.}$

пленки йодида серебра в отсутствие молекул сенсибилизатора. Кристаллы имеют кубическую форму, характерный масштаб составляет 250 нм. На рис. 1(b) показана поверхность после адсорбции молекул арсеназо III и экспонирования поверхности пленки сенсибилизирующим излучением с длиной волны 540 нм около 15 минут. Хорошо заметно, что в кристаллах появились поверхностные неоднородности, причем размеры, форма и местоположение неоднородности в кристалле йодида серебра идентичны для всех наблюдаемых кристаллов в данной пленке. Исходя из теории процесса, появившиеся неоднородности следует связать с образованием кластеров металлического серебра в кристалле йодида серебра вблизи его поверхности. Размеры дислокаций, связанных с кластерами серебра, составляют порядка 20 нанометров, при этом дислокации име-

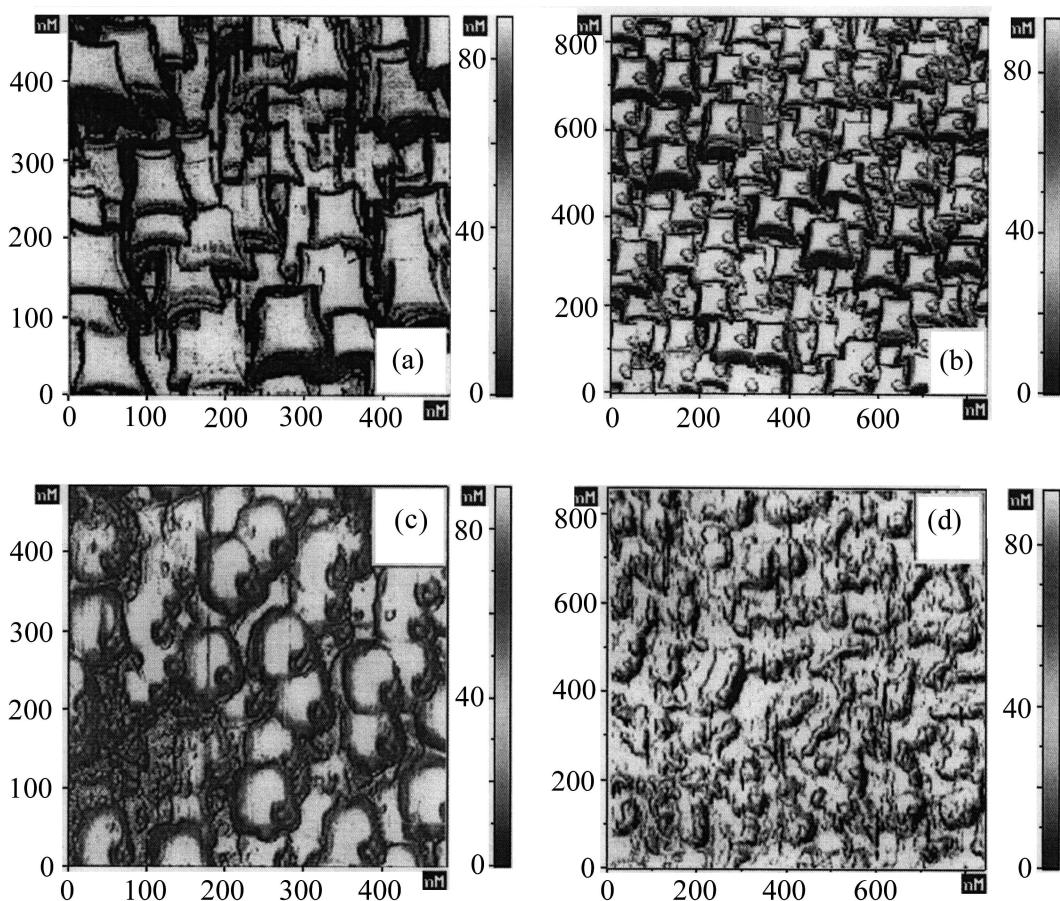


Рис. 2: ACM-изображения процесса распада сенсибилизатора кристаллов  $ArI$ . Экспозиция непрерывна, сканы снимаются через 30 мин.

ют ярко выраженную поверхностную структуру. Несимметричное расположение дислокаций относительно грани нанокристаллов йодида серебра, скорее всего, связано с различием параметров кристаллических решеток галогенида серебра и металлического серебра. Всё это позволяет с большой долей уверенности отнести эффект сенсибилизации, реализуемый в тонких поликристаллических пленках нанокристаллов йодидов серебра, к поверхностным явлениям, и назвать описанный процесс поверхностной оптической сенсибилизацией.

При дальнейшей экспозиции сенсибилизирующими излучением происходила деформация нанокристаллов йодида серебра вплоть до почти полного их разрушения и образования двухкомпонентной аморфноподобной пленки, состоящей из металлического серебра и йодида серебра.

Таким образом, впервые методом атомно-силовой микроскопии изучена кинетика фотохимических превращений нанокристаллов галогенида серебра в процессе ПОС. На примере тонкой поликристаллической пленки нанокристаллов йодида серебра продемонстрированы характерные АСМ-изображения различных последовательных стадий процесса ПОС галогенида серебра в присутствии молекул сенсибилизатора арсеназо III при их экспонировании излучением с длиной волны 540 нм.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. M. Agranovich and D. L. Mills, *Surface Polaritons Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces* (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [2] E. Kretschmann and Z. H. Raether, *Z. Naturforsch A* **23**, 2135 (1968).
- [3] С. В. Виноградов, М. А. Кононов, С. И. Валянский и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **39**(1), 20 (2012).
- [4] С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. В. Савранский и др., Краткие сообщения по физике ФИАН N 2, 3 (2003).
- [5] С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. В. Савранский и др., Квантовая электроника **33**(8), 711 (2003).
- [6] К. В. Чибисов, *Природа фотографической чувствительности* (М., Наука, 1980), 403 с.

Поступила в редакцию 6 мая 2014 г.