

УДК 535.8

Атомно-силовая микроскопия поверхностности нанокристаллов галогенидов серебра сенсibilизированных красителем

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

Методом атомно-силовой микроскопии наблюдались структурные фотохимические изменения нанокристаллов йодида серебра. Показаны формы кристаллов во время экспозиции светом на галогениды сенсibilизатора арсеназо III.

PACS 68.37.Ps

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

Введение

Поверхностная оптическая сенсibilизация галогенидов — это процесс очувствления галогенидов серебра к излучению, которое фотохимически на него не воздействует без введения на поверхность или внутрь кристалла вещества сенсibilизатора [1].

Целью данной работы было исследование методом атомно-силовой микроскопии процессов структурных фотохимических изменений нанокристаллов йодида серебра во время экспозиции светом на него сенсibilизатора арсеназо III, т. е. при поверхностной оптической сенсibilизации (ПОС).

Постановка работы

В нашем случае был использован краситель арсеназо III с полосой поглощения в области $\lambda = 540$ нм, так как для AgI красная граница фотоэффекта находится вблизи длин волн порядка $\lambda = 490$ нм. Отметим, что для хлорида серебра красная граница лежит вблизи 380 нм, т. е. вблизи ультрафиолетовой области, и видимый свет никакого фотоэффекта в хлориде серебра не вызывает. В бромиде красная граница лежит в видимой области, но на самом ее краю, а именно вблизи $\lambda = 430$ нм. Однако мелкокристаллические структуры вроде нанокристаллов сдвигают красную границу для галогенидов в длинноволновую область.

Нанокристаллический AgI был выбран для работы потому, что кристаллы на поверхности пленок не имели блочных образований и представляли собой равномерный, нанодисперсный слой. Процесс поверхностной оптической сенсibilизации на красителе арсеназо III заключается в следующем. После адсорбции молекул сенсibilизатора на поверхность нанокристаллов йодида серебра, возбужденных резонансным излучением, происходит фотохимическая реакция, в результате которой на поверхности пленки, состоящей из нанокристаллов AgI с размерами приблизительно 250×250 нм, образуются нанокластеры меньшего размера, состоящие из восстановленного металлического серебра размером приблизительно 20×20 нм. NaI после отрыва электрона представляет собой анион без электрона, т. е. нейтральный атом NaI (галогена). С решеткой такой атом почти не связан, поэтому он нейтрален, это дает ему возможность уйти из решетки. При этом серебро остается в кристалле, а галоген в виде двухатомных молекул выходит в окружающее пространство. В процессе разложения AgNaI серебро собирается в малые частицы в отдельных точках кристалла, и при достаточно долгом экспонировании можно обнаружить сплошной переход галогенида серебра в металл [2].

Действие сенсibilизатора на кристаллы AgI можно представить следующим образом:



где M_c — молекула сенсibilизатора, M_c^* — возбужденная молекула сенсibilизатора после поглощения фотона.

В процессе экспериментов был проведен процесс ПОС, вызванный следовыми количествами молекул твердотельного сенсibilизатора арсеназо III, находящихся в газовой фазе при комнатных температуре и атмосферном давлении.

Виноградов Сергей Владимирович, научный сотрудник.
Кононов Михаил Анатольевич, ст. научный сотрудник.
Кононов Владимир Михайлович, дипломник.
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.
Тел. 8 (499) 503-83-25. E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2014 г.

© Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., 2015

Реакция восстановления ионов Ag^+ из решетки нанокристаллов AgI до кластеров Ag происходила при облучении поверхности галогенида монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 540$ нм, попадающей в полосу поглощения молекул красителя [3]. Возбужденные лазерным излучением молекулы красителя передают электроны ионам Ag^+ . При этом квантовый выход образования кластеров металлического серебра в нанокристаллах AgI (т. е. отношение числа образовавшихся нейтральных атомов серебра к числу поглощённых квантов излучения) можно оценить из соотношения площадей нанокристаллов. В нашем случае он составляет 0,05—0,1 [4, 5].

На рис. 1, 2, 3 представлены сравнительные результаты наблюдения поверхностной оптической сенсibilизации нанокристаллов йодида, бромидов, и хлорида серебра молекулами красителя арсеназо III, находящегося в газовой фазе. Изображения получены на атомно-силовом микроскопе (АСМ) при комнатной температуре после воздействия на газообразные молекулы возбуждающего излучения с длиной волны 540 нм, совпадающей с максимумом полосы поглощения.

На рис. 1 показана поверхность поликристаллической пленки галогенидов серебра в присутствии молекул сенсibilизатора после реакции ПОС. Кристаллы имеют кубическую форму, характерный масштаб составляет 250 нм.

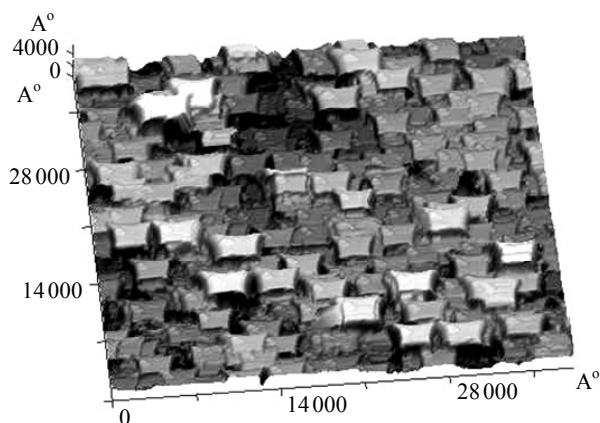


Рис. 1. Поверхность AgI . Хорошо видны дислокации на поверхности нанокристаллов йодида серебра в процессе поверхностной оптической сенсibilизации молекулами арсеназо III

На рис. 2 показана поверхность после адсорбции молекул арсеназо III и экспонирования поверхности пленки сенсibilизирующим излучением с длиной волны 540 нм в течение 150 минут на кристаллы AgBr . Как видно, в данном случае оптическая сенсibilизация отсутствует.

В тех же условиях эксперимента для AgCl также не наблюдалось образования кластеров на нанокристаллах (см. рис. 3).

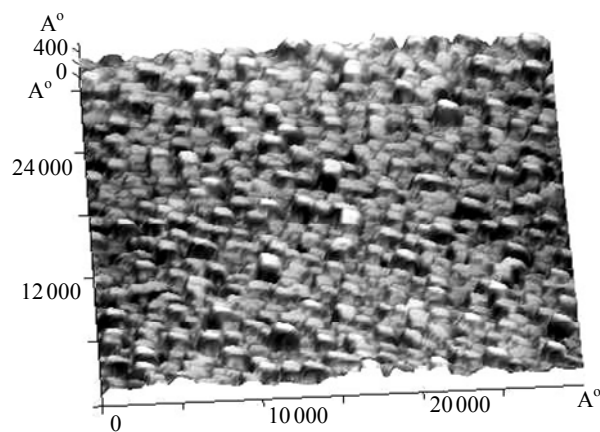


Рис. 2. Поверхность AgCl имеет кластеры разной формы и размера

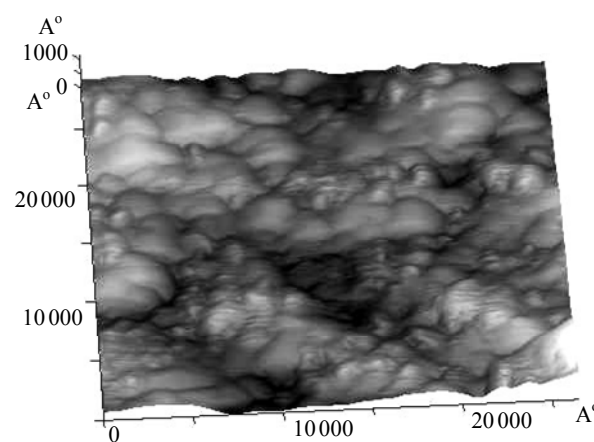


Рис. 3. Поверхность AgBr состоит из мелкодисперсных нанокристаллов

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, причем дислокации имеют 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 сенсibilизации, реализуемый в тонких поликристаллических пленках нанокристаллов йодидов серебра, к поверхностным явлениям и назвать описанный процесс поверхностной оптической сенсibilизацией.

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

Заключение

В работе 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 сенсibilизатора арсеназо III при их экспонировании излучением с длиной волны 540 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Диденко А. Я., Добродеев Н. А., Коноплич Р. В. и др. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1991. Т. 36. № 4. С. 277.
2. Виноградов С. В., Кононов М. А., Валянский С. И. и др. // КСФ. 2003. № 2. С. 3.
3. Абрамов Д. В., Аракелян С. М., Климовский И. И. и др. // КСФ. 2006. № 10. С. 28.
4. Виноградов С. В., Кононов М. А., Валянский С. И. и др. // КЭ. 2003. Т. 33. № 8. С. 711.
5. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. — М.: Наука, 1980.

Atomic-force microscopy of silver iodide nanocrystals under surface optical sensitization

S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, and V. M. Kononov

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Received December 21, 2014

Structure photochemical changes of silver iodide nanocrystals under influence of surface optical sensitization by arsenazo III molecules in gas phase excited by resonance laser light were investigated by atomic-force microscopy.

PACS 68.37.Ps

Keywords: atomic-force microscopy, silver iodide nanocrystals, surface optical sensitization.

REFERENCES

1. A. Ya. Dudenko, N. A. Dobrodeev, R. V. Konoplich, et al., Zhurnal Nauchnoi i Prikladnoi Fotografii i Kinematografii **36**, 277 (1991).
2. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, S. I. Valyanskii, et al., KSF, No. 2, 3 (2003).
3. D. V. Abramov, S. M. Arakelyan, I. I. Klimovskii, et al., KSF, No. 10, 28 (2006).
4. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, S. I. Valyanskii, et al., Quant. Electron. **33**, 711 (2003).
5. K. V. Chibisov, *Nature of Photographic Sensitivity* (Nauka, Moscow, 1980) [in Russian].