

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА AgCl(J)

© 2011 Нгуен Тхи Ким Чунг, Е. А. Егорушина, А. Н. Латышев,
О. В. Овчинников, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 04.04.2011 г.

Аннотация. В работе развит люминесцентный метод исследования адсорбции органических молекул на поверхности ионно-ковалентных кристаллов. Обнаружено, что одна орбиталь молекулы принимает отрицательный заряд от примесных состояний кристалла (молекула катионного типа), другая орбиталь той же молекулы отдает заряд того же знака. Разность принимаемых и отдаваемых зарядов определяет тип переноса заряда.

Ключевые слова: глубокие электронные состояния, люминесцентный метод, сенсбилизация, молекулы органических красителей, перенос заряда, орбиталь.

ВВЕДЕНИЕ

Явление спектральной сенсбилизации фотоэффекта, являющегося начальной стадией многих фотоэлектронных процессов в кристаллах (внешняя фотоэлектронная эмиссия, фотопроводимость, фотохимический процесс, антистоксова люминесценция, умножение частоты и др.), широко применяется на практике [1—4]. Особую роль имеет сенсбилизация органическими красителями из-за большого разнообразия их спектральных характеристик, дающего возможность создавать приемники и преобразователи световой энергии, обладающие селективными и, наоборот, неселективными свойствами в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [1, 4]. За длительный период исследований накоплен большой объем знаний, разработано множество механизмов этого явления. Однако полной ясности в том, какой механизм работает в каждом конкретном случае, нет. Отсутствует и глубокое понимание причины высокого квантового выхода спектральной сенсбилизации, достигающего в ряде случаев единицы. Это, прежде всего, связано с грубостью определения взаимного расположения энергетических уровней сенсбилизатора и кристалла и выявления характера их взаимодействия. Первая задача решалась определением разности энергий ионизации адсорбированных молекул и сродства электрона к кристаллу (значение энергии дна зоны проводимости).

Другой способ определения взаимного расположения уровней, основанный на измерении полярографических потенциалов, является по сути косвенным [2, 4]. Взаимодействие же молекул с кристаллом оценивали путем сравнения фотопроводимости при изменении расстояния между ними, используя промежуточный слой прозрачного диэлектрика. При этом предполагалось, что адсорбция молекул и промежуточный слой никак не влияют на энергетическую структуру изучаемой квантовой системы [1]. В то же время для глубокого понимания сути явления сенсбилизации требуется знать, как меняются электронные состояния в широкой энергетической области на поверхности кристалла, когда адсорбируется молекула красителя. Это указывает на необходимость развития новых методов решения указанных проблем.

В работе [5] на примере молекул метиленового голубого, адсорбированных на поверхности микрокристаллов AgCl(J), показано, что их связь с кристаллом осуществляется несколькими активными центрами (диметиламиногруппы, атом серы гетероцикла) посредством ОН-групп. При этом спектр адсорбированных молекул мало отличается от их спектра в газовой фазе. Другими словами, адсорбируясь, молекулы сохраняют свою индивидуальность. Поэтому прямой оптический переход электронов молекулы в зону проводимости кристалла маловероятен. Следовательно, использование вну-

тренного фотоэффекта для решения выше указанных проблем, по-видимому, невозможно. В то же время взаимодействие молекул с кристаллом должно изменять заселенность его поверхностных состояний. Это очевидно при взаимодействии с переносом заряда. Но даже в случае индукционных и поляризационных сил взаимодействия в приповерхностной области возможно изменение заселенности примесных состояний в результате неоднородности поля. Это означает, что, изучая изменение распределения заселенности примесных состояний кристалла после адсорбции молекул красителей, можно получать необходимую информацию. Наиболее интересны в этом смысле глубокие примесные состояния, имеющие широкий спектр, так как в этом случае имеется возможность проследить изменения, которые происходят в значительной части запрещенной зоны кристалла.

Наиболее чувствительный метод исследования глубоких примесных состояний основан на фото-стимулированной вспышке люминесценции, позволяющий проводить измерения в случае миллионной доли монослоя адсорбированных атомов [6, 7]. Однако он применялся лишь для ограниченной области состояний, расположенных выше уровней центров свечения. Это было связано с тем, что он не может быть применен для уровней, расположенных вблизи и глубже энергетических состояний этих центров, из-за трудностей, возникающих при отделении измеряемого сигнала вспышки от рассеянного стимулирующего эту вспышку светового потока. Поэтому для уровней ниже состояний центров свечения необходимо применить метод «оптического высвечивания» [9—11], в котором измеряется вспышка люминесценции для некоторых, так называемых, уровней сравнения до и после ионизации исследуемых энергетических состояний. Этот метод, с одной стороны, обладает чувствительностью люминесцентных измерений, а с другой — позволяет проводить исследования состояний, расположенных почти во всей запрещенной зоне кристалла.

В данной работе впервые методом оптического высвечивания проведено исследование изменений электронных примесных состояний при адсорбции молекул различных красителей и изменении условий на поверхности микрокристаллов $\text{AgCl}(\text{J})$.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводились с микрокристаллами $\text{AgCl}(\text{J})$, сенсibilизированными молекулами органических красителей анионного и катионного

типа: пиридиниевая соль 3,3-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил 4,5,4',5'-добензотиакробоцианинбетаина (кр. № 3912), малахитовый зеленый, 3,3'-диэтил-4,5,4',5'-добензо-9-этил-тиакробоцианинбетаина (кр. 103X), метиленовый голубой, родамин 6Ж. Для электронных состояний от 0,6 до 2 эВ мерой эффекта служила величина $\Delta_1 = S_2/S_1$, где S_1 и S_2 — светосуммы вспышки до и после сенсibilизации или какой-либо другой обработки. Для состояний глубже 2 эВ порядок измерений заключался в следующем. Сначала микрокристаллы возбуждали ультрафиолетом лазерного диода HPL-H77GVIBA-VI в течение 220 с и после темного интервала, равного 10 с, измеряли светосумму вспышки S_{B1} при стимуляции квантами с энергией 1,9 эВ, которым соответствуют уровни адсорбированных атомов серебра (уровни сравнения), возникающих в некотором количестве при изготовлении микрокристаллов [6]. Затем образец опять возбуждался при тех же условиях, после чего он подвергался облучению квантами с энергией 2 эВ и больше (оптическое высвечивание) в последние 5 с возбуждения. Для этого использовалось излучение лазера KLM-G635-6-5 и ртутные линии, выделенные светофильтрами из общего излучения ртутной лампы ДРК-120. После темного интервала в 10 с вновь измеряли светосумму вспышки S_{B2} при 1,9 эВ. Как известно [12], после ионизации ниже лежащих примесных состояний их уровни заполняются за счет вышележащих. Поэтому $S_{B2} < S_{B1}$ при условии, что уровни с 1,9 эВ не будут заполняться за счет этого эффекта. В связи с этим образцы в течение всего эксперимента до и после высвечивания, включая и возбуждение, облучались световыми потоками с энергией квантов 0,1—0,4 эВ, получаемыми выделением этой области из спектра лампы накаливания светофильтром, обладающим полосой пропускания с четкими границами в этой области. Это позволяло избавиться от заполнения многочисленных мелких уровней. В этих условиях разность светосумм до и после высвечивания $S_{B1} - S_{B2}$ была пропорциональна только плотности ионизованных состояний. Измерения проводились до и после сенсibilизации микрокристаллов, до и после засвечивания микрокристаллов при низких и комнатной температурах, а также после обработки их поверхности слабыми растворами соляной кислоты, раствором хлористого калия и растворами AgNO_3 . Поскольку сенсibilизация и указанные обработки могли изменять величину квантового выхода люминесценции, вычислялись относительные разности светосумм, то есть $(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}$.

За меру эффекта в случае сенсбилизации молекулами красителей принималась величина $\Delta_2 = [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_c - [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_n$, где индексы с и н соответствуют сенсбилизированным и несенсбилизированным микрокристаллам. Спектральная зависимость первого члена этой разности отражает распределение примесных состояний кристалла после адсорбции, а второй член соответствует распределению этих состояний до адсорбции. Таким образом, величина Δ (в области энергий до 2 эВ это Δ_1 , а в области больше 2 эВ вплоть до потолка валентной зоны это Δ_2) отражает изменение плотности заселенности примесных состояний микрокристаллов после адсорбции молекул красителя. Для разных молекул и разных орбиталей эта величина может быть как положительной, так и отрицательной. Положительное значение соответствует переносу отрицательного заряда от молекулы к кристаллу, а отрицательное, наоборот, от кристалла к молекуле.

В исследованиях влияния различных других обработок (засвечивание, травление поверхности, обработка солями калия и серебра) за меру эффекта бралась величина $\Delta_3 = [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_o - [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_n$, где индексы о и н означают обработанный и необработанный образец.

Образцы микрокристаллов синтезировались двухструйным сливанием раствора $AgNO_3$ и раствора хлористого калия и иодистого калия [5]. Осадок промывался и сушился в темноте. Затем одна его половина обрабатывалась водными растворами красителей при молярной концентрации 10^{-5} м.д. Измерения проводились на автоматическом спектральном люминесцентном комплексе [6]. Спектры стимуляции вспышки измерялись при низких температурах (77 К) в вакууме 10^{-6} мм рт. ст.

Следует отметить, что измерение величины Δ_1 происходило при сравнительно невысоких световых потоках стимулирующего излучения. Кроме того, это излучение было в основном длинноволновое и при низких температурах не обладало заметным актиничным воздействием даже на сенсбилизированные микрокристаллы. Поэтому спектры стимуляции вспышки могли быть получены по большому количеству точек. В то же время для измерений Δ_2 и Δ_3 для высвечивания необходимо применение достаточно сильных коротковолновых световых потоков. Это обстоятельство в значительной мере требовало минимизации времени измерений и ограничивало количество экспериментальных точек. Кроме того, эти потоки должны быть достаточно стабильными. Это обстоятельство так-

же накладывало определенное ограничение на число спектральных точек, поскольку определялось возможностью применения достаточно стабильных и интенсивных источников излучения, указанных выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрокристаллы галогенидов серебра в запрещенной зоне обычно имеют очень широкий непрерывный спектр примесных состояний, природа которых изучена недостаточно полно [1, 2, 9, 12]. Хотя известно, что плотность этих состояний зависит от условий синтеза, хранения и различных обработок поверхности микрокристаллов [13]. Имеются достаточно полные сведения для хлористого серебра лишь в относительно узкой области спектра вблизи 1,8—2 эВ, в которой располагаются энергетические состояния адсорбированных атомов серебра [5—7]. Непрерывность спектра примесных состояний, выбранных для исследований микрокристаллов $AgCl(J)$, позволяет применить метод высвечивания. Однако известно, что под влиянием облучения ультрафиолетовым светом в этих кристаллах при низких температурах идет низкотемпературный фотохимический процесс образования адсорбированных атомов серебра [13, 14]. Поскольку во время измерений этим методом образец многократно подвергается облучению как при возбуждении, фотостимуляции вспышки, так при высвечивании, то следует специально выяснить степень его влияния на получаемые этим методом результаты. В нашем эксперименте это обстоятельство проверялось следующим образом. Изменялись спектры высвечивания и фотостимуляции вспышки люминесценции необработанных микрокристаллов $AgCl(J)$. Затем они прямо в камере при низкой температуре подвергались облучению в течение 1000 с ультрафиолетовым лазерным диодом HPL-H77GVIBA-VI и вновь проводились те же измерения. На рис. 1 представлены кривые, относящиеся к необработанным и обработанным образцам микрокристаллов $AgCl(J)$. Кривые состоят из двух частей. В области энергий от 0,6 до 2 эВ под дном зоны проводимости они представляют собой спектры возбуждения вспышки. Поскольку представляли интерес только относительные значения светосумм, по соображениям удобства они нормировались на значение светосуммы при 2 эВ для необработанного образца. А для более глубоких уровней на рисунке представлены спектры высвечивания. В соответствии со сказанным выше в первой области спектры получены по боль-

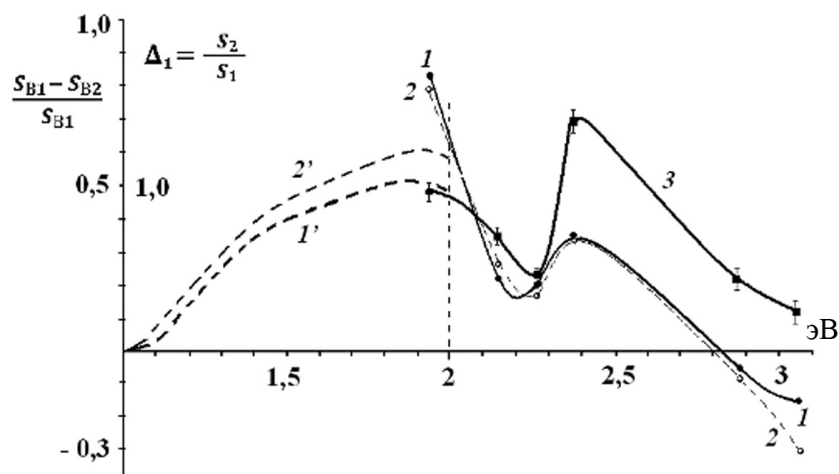


Рис. 1. Спектры высвечивания (кривые 1 и 2) и фотостимуляции вспышки люминесценции (кривые 1' и 2') необработанных (кривые 1 и 1') и обработанных (кривые 2 и 2') раствором красителя метиленового голубого микрокристаллов AgCl(J). Кривая 3 — спектр высвечивания необработанного образца, измеренный при постоянном облучении его излучением с квантами в диапазоне 0,1—0,4 эВ

шому количеству точек, а во второй количество экспериментальных точек значительно меньше. Кривые 1 и 2, полученные до и после облучения образца, в пределах ошибки измерения совпадают, хотя светосуммы вспышки (кривые 1' и 2') в области, относящейся к адсорбированным атомам серебра, значительно разнятся. Это является следствием того, что в методе высвечивания в качестве уровней сравнения выбраны уровни адсорбированных атомов серебра. Таким образом, все изменения в образце, которые происходят под действием измерительного света, не могут исказить результаты. Это не относится к изменениям под действием различных обработок. Следует обратить внимание на то, что кривые 1 и 2 для самых глубоких уровней проходят в область отрицательных значений, что указывает на возможность заполнения уровней сравнения с более высоких уровней. При проведении измерений при постоянном облучении образцов длинноволновым светом этот эффект исчезал, а кривые высвечивания проходили лишь в положительной области. Это иллюстрирует кривая 3. Кривые 1' и 3, «сшитые» при 2 эВ, могут рассматриваться как спектр распределения плотности примесных состояний в исследуемых микрокристаллах.

На рис. 2 представлены спектры стимуляции вспышки люминесценции и высвечивания для образцов, сенсibilизированных молекулами различных органических красителей. Видно, что при адсорбции молекул каждого красителя происходят заметные изменения в спектре плотности состоя-

ний кристалла. Для молекул катионного типа плотность состояний уменьшается. Это происходит из-за переноса отрицательного заряда поверхности микрокристаллов к молекулам. Для молекулы анионного типа, наоборот, плотность кристаллических состояний увеличивается в соответствии с обратным переносом отрицательного заряда. Области изменения плотности состояний имеют вид полос в энергетической шкале, имеющих различную ширину. Условно можно эти полосы назвать отрицательными, когда перенос осуществляется от кристалла к молекуле, или положительными в противоположном случае. По-видимому, эти полосы соответствуют молекулярным орбиталям и обозначают их энергетические характеристики (положение относительно зон кристалла и полуширину). На рис. 2 некоторые кривые проходят как в отрицательной области, так и в положительной. Это указывает на то, что одна и та же молекула может на одни орбитали затягивает электроны от кристалла, а с других отдает (кривые 1—4). Это означает, что взаимодействие молекул с кристаллом при их адсорбции носит сложный характер. Они одновременно могут быть акцепторами и донорами. Является молекула катионной или анионной определяется знаком суммарного заряда. При этом одни орбитали акцепторные, а другие — донорные. Необходимо отметить, что по условиям эксперимента наблюдаемый перенос заряда осуществляется после возбуждения кристалла, когда фотоэлектроны заполняют состояния, расположенные выше уровня Ферми. Может быть поэтому наблю-

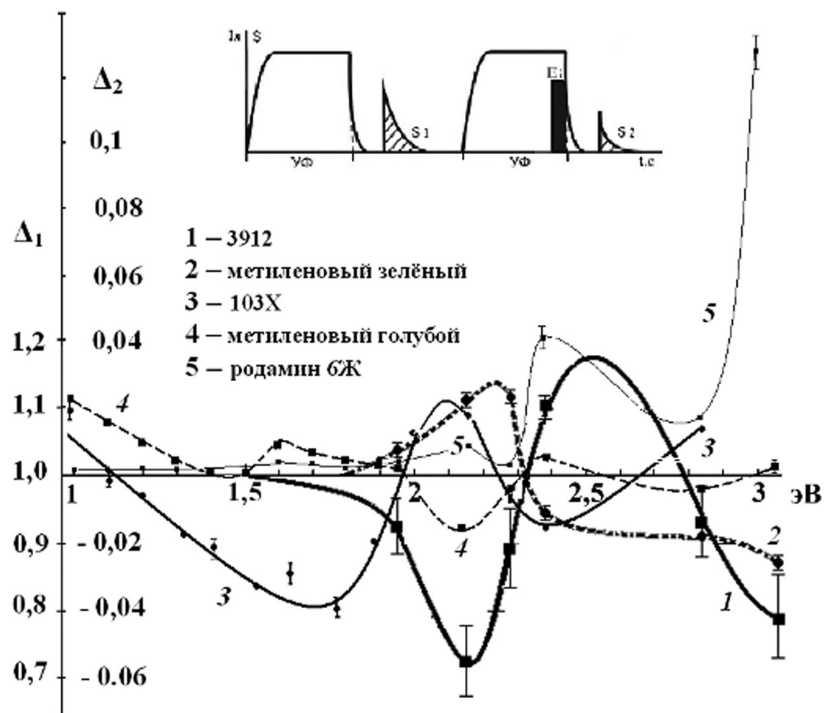


Рис. 2. Спектры стимуляции вспышки люминесценции Δ_1 и высвечивания Δ_2 микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$, сенсibilизированные различными красителями. В верхней части рисунка представлена схема экспериментальных измерений

дается для одного типа молекул одновременный перенос отрицательного заряда от молекулы и к кристаллу. Этот результат следует учитывать при рассмотрении эффекта сенсibilизации и, в частности, может объяснить тот факт, что в ряде случаев в зависимости от условий синтеза микрокристаллов одни и те же молекулы могут быть в одних случаях сенсibilизаторами, а в других — десенсibilизаторами [1, 2, 4].

Учитывая полученный результат можно предположить, что изменение плотности поверхностных состояний кристалла должно существенно влиять на состояние адсорбции молекул. Поэтому нами были проведены эксперименты по исследованию адсорбции при разных обработках поверхности. Исследовалась адсорбция молекул метиленового голубого в концентрации 10^{-5} м.д. Для получения независимых данных относительно степени адсорбции молекул проводились измерения спектров поглощения их растворов до и после обработки ими образцов хлоридистого серебра. На рис. 3 приведены такие спектры поглощения. Видно, что засвечивание образцов при комнатных температурах заметно уменьшает степень адсорбции, так как после засвечивания в растворе остается значительное количество неадсорбированных молекул. К аналогичному результату приводит об-

работка раствором AgNO_3 и травление раствором соляной кислоты. Подтверждением служат результаты, полученные после обработки раствором KCl (кривая 5).

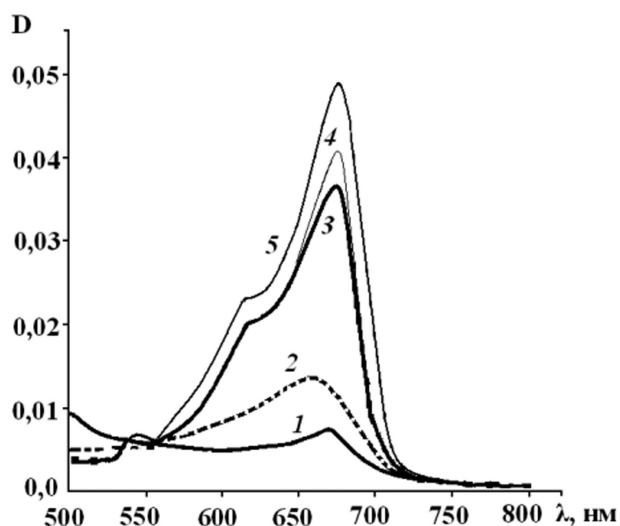


Рис. 3. Спектр оптической плотности водных растворов метиленового голубого после обработки ими микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$: 1 — необработанные образцы, 2 — засвеченные при температуре 300 К, 3 — обработанные водным раствором AgNO_3 , 4 — обработанные раствором соляной кислоты, 5 — обработанные раствором KCl

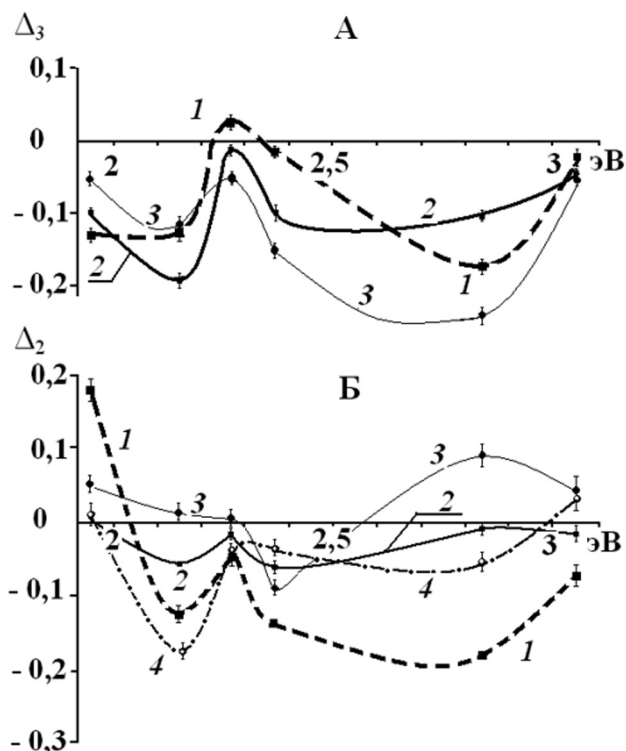


Рис. 4. А — спектры высвечивания микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$ после облучения излучением ультрафиолетового лазерного диода при комнатных температурах и обработки поверхности водными растворами AgNO_3 и HCl : кривые 1, 2 и 3, соответственно; Б — спектры высвечивания микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$, чувствительных молекулами метиленового голубого после облучения излучением ультрафиолетового лазерного диода при комнатных температурах и обработки поверхности водными растворами AgNO_3 и HCl : кривые 1, 2 и 3, соответственно (относительно чувствительных до облучения и обработок). Кривая 4 — спектр высвечивания чувствительных предварительно не обработанных микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$

Кривая 1 рис. 4А представляет собой спектр высвечивания, полученный для засвеченных при комнатной температуре в течение 1 с излучением ультрафиолетового лазерного диода HPL-H77GV1-VA-VI, расположенным на расстоянии 30 см от образца. Кривые 2 и 3 — спектры высвечивания образцов, обработанных водными растворами, содержащие ионы серебра и хлора. Видно, что кривые проходят в основном в отрицательной области, что полностью соответствует результатам, полученным по исследованию спектров поглощения растворов метиленового голубого после адсорбции их на обработанные микрокристаллы.

На рис. 4Б приведены спектры высвечивания микрокристаллов, чувствительных молеку-

лами метиленового голубого после различных обработок (облучение ультрафиолетовым лазерным диодом, обработанных растворами AgNO_3 и соляной кислоты), измеренных относительно образцов, чувствительных до этих обработок. Там же приведен спектр высвечивания чувствительного метиленовым голубым образца, измеренный относительно нечувствительного образца (кривая 4). Следует обратить внимание на то, что кривые 1, 2 и 3 рис. 4А существенно отличаются как от соответствующих кривых рис. 4Б, так и от кривой 4. Это указывает на изменение характера взаимодействия молекул чувствителя после различных обработок поверхности микрокристаллов, причем каждая из обработок влияет по-разному.

Рис. 4 наглядно показывает, что изменение взаимодействия при адсорбции происходит за счет разного количества переносимого заряда молекулы метиленового голубого от кристалла к молекуле и наоборот для разных орбиталей. Важно отметить также, что проведенные обработки микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$ не меняют положение полос переноса заряда и, следовательно, ориентация относительно энергетических зон кристалла молекулярных орбиталей остается постоянной. Полученные результаты указывают на большие возможности примененных методов фотостимулированной вспышки люминесценции и высвечивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований на примере хлоридистого серебра показана возможность исследования глубоких примесных электронных состояний широкозонных полупроводников люминесцентными методами практически во всей запрещенной зоне, изучены изменения, происходящие при адсорбции молекул чувствителей. Полученные результаты указывают на то, что перенос заряда при адсорбции осуществляется на молекулярные орбитали и обратно. Положение орбиталей заметно не изменяется при изменении концентрации поверхностных примесных состояний.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ №08-02-00744.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Чувствительный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
2. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.

3. Чукова Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М: Советское Радио, 1980. 193 с.

4. Шати́ро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. М: Эдиториал УРСС, 2000. 209 с.

5. Овчинников О. В., Черных С. В., Смирнов М. С. и др. // Журн. прикл. спектр. 2007. № 74. С. 731—737.

6. Латышев А. Н., Овчинников О. В., Охотников С. С. // Журн. прикл. спектр. 2003. № 70. С. 721—724.

7. Латышев А. Н., Овчинников О. В., Минаков Д. А., Смирнов М. С. // Журн. прикл. спектр. 2006. № 73. С. 335—338.

8. Суворова Т. И., Нгуен Тхи Ким Чунг, Новиков П. В. и др. В Сб. материалов конф. «Размерные эф-

фекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий». Тамбов, 2009. С. 84—86.

9. Белоус В. М. // Опт. и спектр. 1962. Т. 13. С. 852—854.

10. Латышев А. Н., Овчинников О. В., Суворова Т. И. и др. // Материалы конференции ФАГРАН 2010. Воронеж, Т. 2. С. 567—569.

11. Латышев А. Н., Нгуен Тхи Ким Чунг, Суворова Т. И., и др. // Журн. прикл. спектр. 2011. Т. 78. № 3. С. 412—417.

12. Белоус В. М. // Опт. и спектр. 1961. Т. 11. № 3. С. 431—435.

13. Овчинников О. В. Автореферат док-ой дисс. Воронеж, 2009.

14. Латышев А. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 1. С. 80—86.

Нгуен Тхи Ким Чунг — аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (905) 6565219, e-mail: kimchung142@yahoo.com

Nguyen Thi Kim Chung — the post-graduate student, chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (905) 6565219, e-mail: kimchung142@yahoo.com

Егорушина Елена Александровна — инженер кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Egorushina Elena A. — the engineer, chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Латышев Анатолий Николаевич — д.ф.-мат. н., профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Latyshev Anatoly N. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Овчинников Олег Владимирович — д.ф.-мат. н., заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Ovchinnikov Oleg V. — grand PhD (physical and mathematical sciences), head of chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Смирнов Михаил Сергеевич — к.ф.-мат. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Smirnov Mikhail S. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant of professor chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru