КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ, Том 15, № 3, С. 279—282

УДК 541.183; 543.42.4

ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА AgCl (I)

© 2013 Е. А. Егорушина, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., д. 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: opt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 17.07.2013 г.

Аннотация. Проведены исследования глубоких электронных состояний микрокристаллов хлориодистого серебра методом разрушения фотоэлектретного состояния микрокристаллов AgCl (I). Показана возможность исследования глубоких примесных электронных состояний широкозонных полупроводников этим методом практически во всей запрещённой зоне, изучены изменения, происходящие при сенсибилизации образцов молекулами органических красителей анионного и катионного типа. Полученные результаты указывают на то, что фотоэлектретное состояние в исследуемых микрокристаллах образуется за счёт захвата дырок и электронов примесными поверхностными состояниями. При адсорбции молекул осуществляется перенос заряда, что меняет плотность поверхностных состояний.

Ключевые слова: глубокие электронные состояния, сенсибилизация, катионные и анионные органические красители, фотоэлектретные состояния, фотодеполяризация.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] был исследован перенос заряда при адсорбции некоторых органических молекул красителей на микрокристаллах хлориодида серебра. Был применён новый метод измерений плотности примесных состояний, основанный на двукратном измерении светосуммы вспышки люминесценции до и после воздействия больших световых потоков, энергии квантов которых совпадают с энергией ионизации тех или иных электронных состояний. Метод показал свою эффективность в исследовании поверхностных состояний. С его помощью удалось показать, что при адсорбции молекул красителей анионного и катионного типа меняется плотность состояний микрокристаллов. При этом молекулярные орбитали одной и той же молекулы либо уменьшают, либо увеличивают плотность состояний, перенося отрицательный заряд в обе стороны. Тип ионности молекул определяется суммарным зарядом. Полученные результаты имели принципиальное значение для трактовки механизма спектральной сенсибилизации фотоэффекта [2—4]. Поэтому проверка этих результатов независимым методом имеет большое значение. Использование для этих целей другого метода важно ещё и потому, что метод, применённый в работе [1], хотя и очень чувствителен, но является очень трудоёмким и имеет сравнительно низкую точность измерений. В данной работе с этой целью была сделана попытка применить метод фотодеполяризации электретного состояния микрокристаллов AgCl (I). Наличие электретного состояния в галогенидах серебра было показано давно [5].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводились с микрокристаллами AgCl (I), сенсибилизированными молекулами органических красителей катионного типа (метиленовый голубой (МГ), малахитовый зеленый (МЗ), 3,3’-диэтил-4,5,4’,5’-дибензо-9-этил-тиакарбоцианинбетаина (кр. 103Х) и анионного типа (пиридиниевая соль 3,3-ди-(γ-сульфопропил)-9-этил 4,5,4’,5’- дибензотиакарбоцианинбетаина (кр. № 3912), эритродин, конго красный). Микрокристаллы синтезировались путем двухструйного сливания водных растворов $AgNO_3$, KCl и KI. Выпавший осадок для очистки от растворимых солей многократно промывался дистиллированной водой. Затем порошок высушивался при 40 °С. Сенсибилизация микрокристаллов AgCl (I) производилась при обработке полученного образца приготовленными водными и спиртовыми растворами органи-

ческих красителей с молярной концентрацией 10^{-5}. Приготовленный порошок помещался в измерительную ячейку, представляющую собой плоский конденсатор, одна из обкладок которого была выполнена в виде металлической сетки с мелкоячеистой структурой. Для создания фотоэлектретного состояния на обкладки конденсатора подавалось высокое напряжение в 1000 В, а сам образец в это время облучался ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм. По прошествии 15 с облучение прекращалось, высокое напряжение снималось, а обкладки конденсатора замыкались накоротко. После этого конденсатор подключался к запоминающему осциллографу Rigol DS1102C с высокоомным входом. Затем образец освещался монохроматическим излучением с использованием осветителя ОИ-18 с лампой СИ-400 и монохроматора УМ-2. Возникающий при этом ток фотодеполяризации регистрировался осциллографом. Результаты измерений обрабатывались с помощью компьютера. Исследования проводились при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены разностные спектры фотодеполяризации для образцов, сенсибилизированных различными молекулами, полученные вычитанием кривых, соответствующих сенсибилизированным образцам, из кривой для несенсибилизированных микрокристаллов AgCl (I). Видно, что в области 1.3—3.1 эВ все кривые лежат в отрицательной области оси ординат независимо от типа ионности молекул красителей. Это указывает на влияние адсорбции молекул на плотность поверхностных состояний микрокристаллов, что подтверждает основной вывод работы [1]. Незначительное отклонение от общего результата в области 0.9—1.3 эВ для всех кривых, кроме кривой 6 и в области около 2.6 эВ для кривой 2 можно объяснить, например, зависимостью проводимости порошков от условий проведения эксперимента.

Главное отличие полученных результатов от данных работы [1] состоит в том, что в основной области энергий все кривые, кроме узкой области кривой 2, остаются в отрицательной области и не переходят в область положительных значений, как это наблюдается в спектрах оптического высвечивания работы [1]. Это обстоятельство легко объясняется, если обратиться к механизмам создания фотоэлектретного состояния и его разрушения под влиянием световых потоков. Действительно, поскольку в исследуемых микрокристаллах изменя-

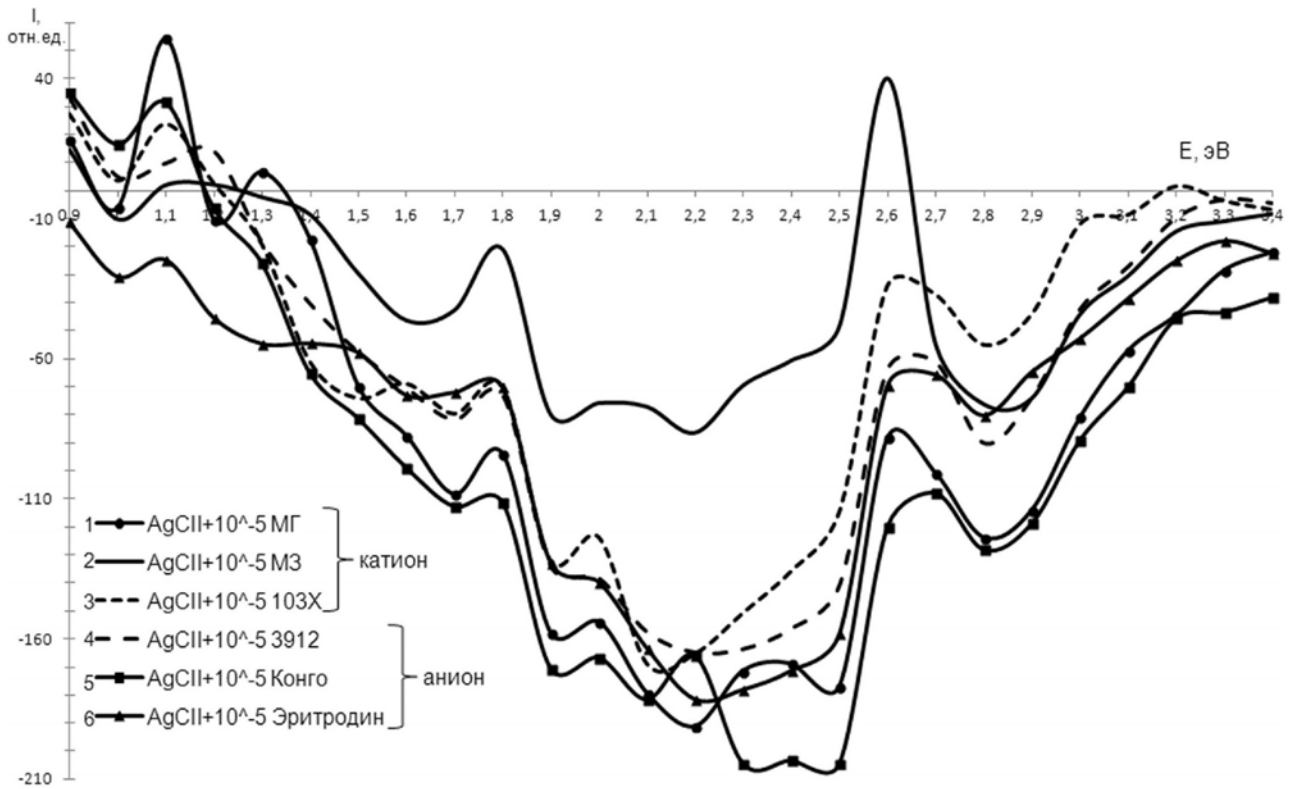

Рис. 1. Спектры фотодеполяризации сенсибилизированных молекулами разных органических красителей микрокристаллов AgCl(I)

ются плотности состояний для электронов и дырок, а один и тот же фотон способен возбуждать как те, так и другие состояния (рис. 2), фототок разрушения фотоэлектретного состояния будет иметь одну полярность. Однако если плотность состояний для электронов и для дырок меняется неодинаково, то, зная в какой области энергий и для каких именно носителей заряда происходят эти изменения, можно определить принадлежность той или иной особенности спектра фотодеполяризации определённому носителю.

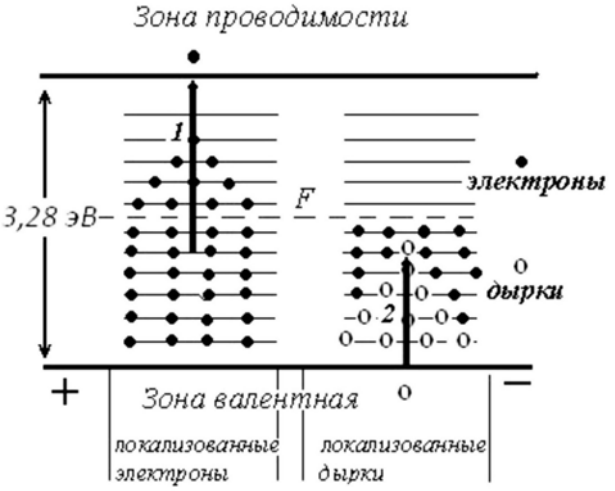

Рис. 2. Схема формирования и фотодеполяризации фотоэлектретного состояния

Рассмотрим это подробнее на некоторых примерах. Так по данным работы [1] при сенсибилизации микрокристаллов AgCl (I) молекулами метиленового голубого в области от 2 до 2.5 эВ уменьшается плотность электронных состояний за счёт переноса заряда от кристалла к молекуле. В то же время в области меньше 2 эВ и больше 2.6 эВ, наоборот, молекула отдаёт отрицательный заряд кристаллу. Отсюда следует, что область от 2 до 2.5 эВ кривой 1 рис. 1 соответствует состояниям, которые при разрушении фотоэлектретного состояния связаны с электронными переходами в зону проводимости (рис. 2, переход 1). В этой области кривая 1 имеет широкий и глубокий минимум. Области меньше 2 эВ и больше 2.6 эВ особенности (сравнительно узкие полосы) кривой 1 соответствуют возбуждению локализованных дырок (рис. 2, переход 2). Аналогичная картина наблюдается и для других молекул. Так для анионного красителя № 3912 область возбуждения локализованных дырок расположена выше 2.6 эВ, а для электронов — от 2 до 2.5 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований сенсибилизированных молекулами различных органических красителей микрокристаллов хлориодида серебра получено подтверждение обнаруженного ранее переноса заряда при адсорбции этих молекул. Сочетание метода фотодеполяризации с методом оптического высвечивания даёт возможность определить механизм адсорбции. Кроме того, показана возможность расшифровки спектра тока фотодеполяризации, который имеет две составляющих — электронную и дырочную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нгуен Тхи Ким Чунг, Егорушина Е. А., Латышев А. Н. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 184.

2. *Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И.* Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. С. 384.

3. *Джеймс Т.* Теория фотографического процесса / Под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980. С. 672.

4. *Шапиро Б. И.* Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. С. 288.

5. *Бугриенко В. И., Белоус В. М.* // ФТТ. 1962. Т. 13. № 6. С. 1427.

Егорушина Елена Александровна — инженер кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2208780, e-mail: eelena29@mail.ru

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

Egorushina Elena A. — Engineer of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: eelena29@mail.ru

Latyshev Anatoly N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru.

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

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

Ovchinnikov Oleg V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru.

Smirnov Mikhail S. — Cand. (Phys.— Math.), Assistant of Professor of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru.