

А.И. Кулак

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ОКСИДОВ**

Интерес к изучению фотоэлектрохимических процессов в электродных системах на основе широкозонных полупроводниковых оксидов резко возрос в середине семидесятых годов, когда была показана перспективность их использования в фотоэлектрохимических (ФЭХ) системах фоторазложения воды. Особое внимание уделялось электродам из диоксида титана, которые сочетают высокий квантовый выход фотоиндуцированных процессов, выраженную фотокоррозионную стабильность и высокий электрохимический потенциал фотодырок, обеспечивающий возможность фоторазложения воды на водород и кислород при УФ-облучении в условиях приложения незначительной внешней поляризации. Благодаря такому сочетанию свойств, их воспроизводимости при относительной простоте получения высокоактивных фотоэлектродов и наличию ряда других положительных качеств, диоксид титана стал рассматриваться как один из основных, модельных, полупроводниковых материалов для развития исследований в области фотоэлектрохимии полупроводников. Наряду с этим, естественно, определенное внимание уделялось также фотоэлектрохимии других полупроводниковых оксидов, таких, как оксид цинка, титанаты бария и стронция, оксид железа, вольфрама и др., причем как идеология исследований, так и механизмы их функционирования были достаточно сходными. Основной акцент в этих исследованиях был направлен на поиск путей повышения квантовой эффективности и стабильности фотоанодов в процессах фотоэлектролиза воды и фотоокисления специально вводимых дырочных акцепторов с ориентацией, преимущественно, на создание систем ФЭХ конверсии солнечного излучения.

С другой стороны, примерно в тот же период аналогичные исследования ФЭХ процессов на поверхности полупроводниковых оксидов начали проводиться в Белорусском государственном университете под руководством академика В.В.Свиридова. В этих работах, которые, в час-

тности, привели к созданию электрохимической модели фотографического процесса на оксидных полупроводниках [1], основное внимание также было уделено фундаментальным аспектам фотоэлектрохимии диоксида титана, однако, в отличие от работ зарубежных исследователей, в их основе лежало стремление углубленного изучения и моделирования фотоиндуцированных процессов, обеспечивающих формирование скрытого фотографического изображения в пленке оксида. Фактически эти работы были стимулированы успешно развивающимися исследованиями в области фотохимической регистрации информации, с учетом которых тонкие пленки диоксида титана представлялись перспективным объектом для создания высокоразрешающих фотоматериалов технического назначения (прежде всего — безусадочных фотошаблонов для микроэлектроники). Данное обстоятельство наложило существенный отпечаток на характер постановочных задач при исследованиях ФЭХ процессов на поверхности диоксида титана, ориентируя эти исследования на решение таких новых проблем, как фотоэлектрохимическое моделирование фотохимических процессов, поиск и изучение природы эффектов ФЭХ памяти (и, соответственно, углубленное исследование процессов долговременной релаксации фотоиндуцированных возбужденных состояний и их перехода в стабильные химические формы), детализация механизмов разделения фотогенерированных зарядов на внутренних потенциальных барьерах в условиях вовлечения неравновесных носителей зарядов в поверхностные реакции. В процессе этих исследований было установлено, что эффективность фотогенерации электроно-дырочных пар, разделения неравновесных носителей полем области пространственного заряда, а также локализации их и дальнейшего участия в зарядении глубоких ловушек и возбуждении поверхностных реакций, в существенной степени определяется наличием поверхностных и объемных неоднородностей — макрофлуктуаций донорной плотности, межкристаллитных и других внутренних потенциальных барьеров, сильно разупорядоченных областей и включений аморфной природы [1, 2]. Более того, имеющая место тенденция к ассоциации вакансионных дефектов в полупроводниках рассматриваемого типа, в сочетании с другими факторами, способствующими ассоциации донорных центров, обуславливает формирование протяженных областей (перколяционных каналов) с высокой электронной проводимостью, обеспечивающих доминирование туннельных механизмов переноса зарядов как через внутренние потенциальные барьеры на гетерограницах, так и через барьер Шоттки на границе оксида с реакционной средой.

В экспериментах, выполненных в Белгосуниверситете и направленных на изучение ФЭХ поведения диоксид-титановых электродов как функции структуры, энергетического (зонного) строения и объемных элек-

трофизических свойств оксида, в качестве основного объекта исследования использовались тонкие (50–200 нм) пленки TiO_2 , полученные гидролитическим разложением полиалкоксидов титана с последующей термообработкой [3–10]. Именно такого рода пленки параллельно исследовались в качестве носителя фотографического эффекта памяти, в котором под действием УФ облучения происходило образование центров проявления, способных вызывать селективное осаждение металлических (медных, никелевых, серебряных) зеркальных, электропроводящих либо сильно поглощающих свет покрытий из растворов химического осаждения металлов (физических проявителей) [6, 7, 11–13].

В зависимости от режима термообработки гидролитические пленки TiO_2 имели аморфное строение и высокую концентрацию ионизованных доноров $N_D = (1-5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (температура прогрева $T = 100-450^\circ\text{C}$), аморфно-кристаллическую (анатаз) структуру с $N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($T = 450-550^\circ\text{C}$) либо представляли собой смесь рутила и анатаза с постепенным преобладанием рутильной фазы и снижением N_D до $10^{19}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ при увеличении температуры прогрева от 550 до 900°C [9]. Впоследствии с целью более глубокого анализа роли структурных особенностей пленок TiO_2 в формировании их ФЭХ поведения гидролитический метод приготовления пленок был дополнен методами золь-гель технологии, позволяющими получать нанокристаллический оксид с размерами частиц, варьируемыми от 3–5 до 15–20 нм при изменении температуры прогрева от 200 до 500°C [14].

Сопоставление выявленных в ходе этих исследований закономерностей процесса формирования центров проявления и генерации фототока и фотопотенциала [1, 6, 7, 11] показало, что в их основе лежит следующая последовательность стадий: а) поглощение света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны TiO_2 , приводящее к генерации электронно-дырочных пар; б) разделение электронно-дырочных пар полем поверхностного потенциального барьера Шоттки, формирующегося на границе раздела полупроводник/реакционная среда; в) вовлечение фотодырок в поверхностные реакции с компонентами реакционной среды с одновременным диффузионно-дрейфовым переносом неравновесных электронов в места, соответствующие минимумам (впадинам) в макрорельефе флуктуационно-разупорядоченных зон; г) локализация электронов (их стабилизация) в минимумах потенциального рельефа с формированием квазихимических форм типа ассоциатов кислородных вакансий и их комплексов с ионами Ti^{3+} .

Первая и вторая стадии фотопроцесса в системах на основе гидролитических пленок TiO_2 фактически определялись классическими для фотоэлектрохимии полупроводников механизмами, а именно, экспонен-

циальным видом функции генерации неравновесных носителей зарядов и “гертнеровской” зависимостью дырочного потока j_h (представляющего собой сумму потока зарядов, генерированных в обедненном слое, и потока из квазинейтральной области) от величины скачка потенциала V_{sc} в области пространственного заряда, интенсивности (J_0) падающего светового потока, коэффициента поглощения (α) и диффузионной длины неосновных носителей (L_p) в оксиде: $j_h = e J_0 [1 - \exp(\alpha \epsilon \epsilon_0 kT V_{sc} / e N_D)] (1 - \alpha L_p)^{-1}$ (без учета рекомбинационных потерь). При этом полагалось, что в условиях внешней поляризации электронный поток практически беспрепятственно достигает контакта (токоподвода), а в фотоэлектрохимических измерениях в условиях “разомкнутой цепи”, как и в фотохимических (бестоковых) экспериментах, заряжает поверхностные ловушки и инициирует процесс восстановления кислорода. В последнем случае регрессия квазиравновесного фотовосстановленного состояния поверхности характеризуется достаточно большими временами релаксации (что эквивалентно наличию эффекта памяти) и может быть смоделирована в форме временных зависимостей релаксации потенциала TiO_2 электрода после прекращения действия облучения [6, 7]. В этих экспериментах хорошо видна важная роль полимерного связующего (полимерного покрытия), которая, в случае регистрирующих материалов на основе диоксида титана, состоит в значительном замедлении скорости захвата кислородом локализованных на поверхностных ловушках неравновесных электронов, ответственных за формирование центров проявления [6]. Кроме того, было показано, что электронно-донорные добавки, такие, как триэтаноламин, специально вводимые в фотоматериалы на основе TiO_2 , по сходному механизму действуют как на фотослой, так и на фотоэлектроды, вызывая сдвиг потенциала плоских зон оксида в катодном направлении, а также существенное снижение скорости поверхностной рекомбинации электронно-дырочных пар за счет акцептирования фотодырок [17].

Естественно, в еще большей мере снижается скорость рекомбинационных процессов и происходит стабилизация фотоиндуцированного заряда на поверхности TiO_2 в результате предварительной адсорбции на нее ионов благородных металлов (Ag, Pt, Pd), эффективно захватывающих неравновесные электроны с формированием малых частиц металлов [15–21]. Подобного рода процессы фотовосстановления ионов Ag^+ исследовались нами как на поверхности TiO_2 , так и в фоточувствительных системах на основе поликристаллического триоксида вольфрама, который, наряду с TiO_2 , рассматривался как перспективный носитель фотографического эффекта памяти и как материал с достаточно уникальным сочетанием фото-, фотоэлектро- и электрохромных свойств [22].

Поскольку в рамках фотоэлектрохимической модели фотохимических гетерогенно-сенсibilизированных процессов на поверхности оксидных полупроводников фотоиндуцированные превращения рассматриваются как результат сопряжения дырочной (фотоанодной) и электронной (катодной) полуреакций, значительное внимание было уделено раздельному изучению их кинетических особенностей и механизма. В частности, в рамках этих исследований, выполненных с участием Д.В. Свиридова, С.К. Позняка, Е.А. Стрельцова, И.Д. Макуты и базирующихся на использовании пленок индивидуальных полупроводниковых оксидов (TiO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , BiOHal , Cr_2O_3 , CdO) [23–34], а также изо- и анизотипных гетеропереходов на их основе [35–46], была детализирована природа связи между структурными особенностями полупроводников, их объемными электрофизическими свойствами, параметрами области пространственного заряда и ФЭХ свойствами в фотоокислительных процессах. Кроме того, на примере пленочных TiO_2 электродов было показано, что важную роль в ФЭХ поведении полупроводниковых оксидов играют особенности энергетического строения поверхности и, прежде всего, наличие, концентрация и глубина залегания поверхностных электронных состояний. Такого рода состояния были идентифицированы в гидролитических пленках TiO_2 методом модуляционной спектроскопии (электроотражения) [8], причем была показана возможность их создания и модифицирования путем осаждения на поверхность оксида малых частиц благородных металлов (Ag, Pt, Pd) [16,21] и меди [19].

Следует отметить, что параметры такого рода поверхностных электронных состояний существенным образом зависят как от электрофизических характеристик диоксид-титановой матрицы, так и от размера частиц металла и способа их осаждения. Так, максимум в энергетическом распределении электронных состояний, образованных частицами серебра в высокодopированном TiO_2 ($N_D \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), сдвигается в сторону меньших значений энергий — от 2,50 до 2,38 эВ (относительно потолка ν -зоны оксида) при увеличении среднего размера частиц от 0,8 до 1,8 нм и практически исчезает для частиц с размерами, превышающими 3—5 нм [16, 21]. С другой стороны, снижение концентрации донорных центров в TiO_2 от 10^{19} до $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ приводит к увеличению энергии электронных состояний при одновременном уменьшении полуширины их энергетического распределения (от 0,38–0,41 до 0,19–0,22 эВ). Кроме того, характерно, что частицы Ag, сформированные фотовосстановлением адсорбированных на поверхности TiO_2 ионов Ag^+ , образуют энергетические состояния, располагающиеся в области более высоких энергий (на 0,10–0,12 эВ), чем в случае катодно-осажденных серебряных частиц.

Обнаруженная чувствительность энергетических параметров поверхностных электронных состояний и их концентрации по отношению к предыстории оксидной матрицы и тонким нюансам процесса формирования поверхностных металлических центров является одним из важных факторов, определяющих поведение гетероструктуры “полупроводниковый оксид – частицы металла” в различного рода электрокаталитических и ФЭХ процессах. Для получения детальной информации о природе такого рода эффектов с участием Е.А. Стрельцова и др. было выполнено сопоставительное исследование электрохимического поведения TiO_2 электродов, модифицированных частицами металлов, которые формировались методами катодного (электрохимического) осаждения, фотокаталитически, термическим разложением солей и вакуумным напылением, т.е. в условиях, сильно различающихся по степени отклонения от состояния равновесия [15, 20, 21, 47–53]. В результате этих исследований была показана необходимость учета, с одной стороны, влияния особенностей энергетических и структурных неоднородностей полупроводниковой матрицы на свойства формирующегося металлического осадка, а с другой стороны, — модифицирующего действия частиц металла на потенциальный рельеф полупроводниковой поверхности и на параметры приповерхностной области пространственного заряда (прежде всего, на степень ее “прозрачности” для туннелирующих электронов). Так, в условиях УФ облучения диоксида титана, контактирующего с раствором, содержащим легковосстанавливающиеся ионы (Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{4+}), частицы металла могут осаждаться фотокаталитически не только в местах наиболее глубоких впадин флуктуационного рельефа поверхностного потенциала, но и в мелких впадинах в вершинах указанного рельефа, недоступных для темновых электронов. Этим можно объяснить данные электронно-микроскопического исследования, согласно которым при одинаковом количестве осажденного металла (в атомах на см^2) в условиях облучения образуется большее количество более мелких частиц, чем при темновом осаждении. В то же время, поскольку часть фотокаталитически осажденных частиц после выключения облучения оказывается локализованной в местах поверхности, отделенных потенциальными барьерами от уровней протекания в полупроводнике (перколяционных каналов, сформированных ассоциированными донорными дефектами в оксиде), эти частицы окисляются при несколько более высоких анодных смещениях, чем катодно-осажденные, и образуют более глубокие поверхностные электронные состояния в запрещенной зоне оксида.

Индукцированное осаждением металлических частиц образование дополнительных поверхностных электронных состояний [16, 19, 21] и повышение активности имеющихся, сочетающееся с резким возрастанием

электрокаталитической активности поверхности полупроводника [48], в ряде случаев приводит к существенному увеличению “прозрачности” потенциального барьера в полупроводнике на границе с реакционной средой, а также к появлению дополнительных каналов переноса зарядов через внутреннее гетерограницы. Данный эффект ярко проявляется в тестовых темновых окислительных процессах, лимитированных туннелированием электронов через область пространственного заряда в оксиде. В отсутствие металлических частиц исходная поверхность диоксида титана в этих процессах характеризуется крайне низкой электрокаталитической активностью: даже при наличии сильных восстановителей (BH_4^- , $\text{H}_2\text{PO}_2^{2-}$, CH_2O) плотность тока анодного окисления не превышает единиц-десятков мкА/см^2 , причем он связан с локализацией процесса на высокодопированных участках неоднородности биографического происхождения (ассоциатах донорных дефектов). Осаждение частиц Ag, Ni, Pt, Pd, Cu приводит к сильному увеличению эффективности окислительного процесса, однако для частиц меди и никеля, образующих “глубокие” по отношению к с-зоне уровни ($E_{ss} \sim 2,14\text{--}2,20$ эВ относительно потолка ν -зоны), имеет место быстрое насыщение анодного тока с потенциалом, и процесс оказывается ограниченным током утечки обратносмещенного барьера Шоттки на внутренней границе “полупроводник/металл” [54]. В то же время для диоксида титана с частицами палладия, платины и серебра, образующими “мелкие” поверхностные электронные состояния ($E_{ss} \sim 2,60\text{--}2,85$ эВ), происходит “мягкий” пробой барьера Шоттки, вследствие чего насыщение тока отсутствует и он достигает достаточно высоких значений.

Несмотря на то, что во всех рассмотренных случаях скорость анодного процесса зависит от эффективности переноса зарядов через внутренний твердотельный барьер Шоттки (на границе “оксид/металл”), тем не менее имеет место однозначная корреляция между электрокаталитической активностью металла и эффективностью протекания анодного тока через поверхность электрода [54]. Такая корреляция обусловлена наличием обратной связи между потоками зарядов, протекающих через внутреннюю твердотельную границу “оксид/металл” и через границу раздела “металл/раствор”. Фактически чем более высокую электрокаталитическую активность имеет поверхность металла, тем меньшая часть общего скачка потенциала падает в слое Гельмгольца на этих частицах и, соответственно, тем большая часть потенциала перераспределяется на внутреннюю гетерограницу, что автоматически приводит к увеличению эффективности зарядового транспорта через нее. С другой стороны, снижение уровня ограничения в скорости переноса зарядов через гетерограницу вызывает перераспределение части скачка потенциала в слой Гельмгольца на поверхности металлической частицы и, соответственно, возрастание итоговой скорости электрокаталитического процесса.

Результаты исследования закономерностей процессов с переносом зарядов в гетероструктурах “полупроводник/частицы металла” могут быть использованы для интерпретации особенностей протекания аналогичного рода процессов на поверхности простых (однокомпонентных) полупроводниковых электродов, характеризующихся выраженной энергетической и структурной неоднородностью (TiO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 и др.). Функции, аналогичные тем, которые в гетероструктурах выполняют частицы металла, в индивидуальных полупроводниках могут выполнять квазиметаллические включения типа ассоциатов донорных дефектов, области нестехиометрического состава и другие микрофазовые образования, характеризующиеся повышенной (по сравнению с остальной частью полупроводниковой поверхности) электрокаталитической активностью. В то время дополнительное усиление роли таких высокодопированных образований возможно в результате осаждения частиц металлов, декорирующих места локализации этих образований; практически полное либо частичное исключение их из электродного процесса может быть осуществлено путем локального электроосаждения полимера-диэлектрика, например полиортофенилендиамина [55]. Данная процедура позволяет определить концентрацию ионизованных доноров и потенциал плоских зон (E_{fb}), а также исследовать ФЭХ свойства поверхности полупроводникового оксида, практически свободной от высокодопированных включений. В противном случае, т.е. в отсутствие блокирования указанных включений, использование традиционного для определения величин N_D и E_{fb} импедансометрического метода приводит к получению искаженных результатов (превышению рассчитанных значений N_D над истинными ввиду наличия параллельной емкости, связанной со слоем Гельмгольца на этих включениях [56]). В частности, учет данных обстоятельств при нахождении N_D в анодных термически-кристаллизованных пленках WO_3 показал, что элиминирование вклада высокодопированных образований приводит к снижению определяемых по наклону кривых Мотта-Шоттки значений N_D от 3×10^{19} до $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$; одновременно происходит и перераспределение скачка потенциала в электродной системе, связанное с тем, что до процедуры блокирования его значительная часть падала в слое Гельмгольца на высокодопированных включениях.

В связи с тем что такого рода ассоциаты донорных дефектов в большинстве случаев могут рассматриваться как вырожденные фазовые включения в оксидном полупроводнике, значительный интерес представляло исследование ФЭХ свойств одного из типичных вырожденных полупроводниковых оксидов — CdO . Кроме того, изучение фотоэлектрохимии оксида кадмия имело и самостоятельный интерес, поскольку, исходя из классических представлений электрохимии полупроводников, тако-

го рода материалы вообще не должны были обладать выраженной ФЭХ активностью, что, однако, противоречило результатам наших предварительных исследований и данным литературы, согласно которым ФЭХ поведение фотоанодов CdO во многом аналогично поведению Bi₂O₃, WO₃ и TiO₂ фотоанодов. В этих экспериментах, в которых принимали участие Е.А. Стрельцов, И.Д. Макута и С.К. Позняк, использовались поликристаллические керамические электроды из CdO со степенью вырождения, варьируемой от $h_F = (E_C - F)/kT = 2,0$ до $h_F = 11,7$ путем изменения температуры отжига образца от 700 до 1000 °C [57–60]. В результате выполненного исследования было показано, что в контакте с водными электролитами анодная поляризация вырожденного CdO приводит к образованию области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной по основным носителям, и появлению неожиданно высокой для вырожденных полупроводников фоточувствительности — квантовая эффективность фототока изменяется от 0,94 до 0,13 при увеличении h_F от 2,0 до 11,7. Характерными чертами ФЭХ поведения CdO являются: наличие сдвига Бурштейна-Мосса в спектрах фототока и электрического аналога данного сдвига в спектрах дифференциального электроотражения; существенное превышение диффузионной составляющей фототока над дрейфовой [61]. В частности, сопоставление спектральных и поляризационных зависимостей фототока, дифференциальной емкости и амплитуды электроотражения показало, что вклад носителей, генерированных в пределах ОПЗ, не превышает 1% от доли носителей из квазинейтрального объема. Это возможно вследствие нетипично высоких для сильнодопированных полупроводников значений диффузионной длины (L_p) неосновных носителей ($L_p = 3 \times 10^{-5}$ см для CdO с $h_F = 11,7$ и $L_p = 1,1 \times 10^{-4}$ см для $h_F = 2,0$).

Для определения значений L_p в сильнодопированных полупроводниках нами был предложен новый подход [62–64], основанный на учете соотношения констант скорости рекомбинации электронно-дырочных пар (k_{rec}) и электродной стадии ФЭХ процесса (k_{el}), а также спектральных зависимостей квантового выхода фототока (Y) и оптического поглощения (α):

$$Y^{-1} = K^{-1} + K^{-1}L_p^{-1}\alpha^{-1},$$

$$(dY/d\psi_{sc})^{-1} \exp(-e\psi_{sc}/kT) = K^{-1}(k_{rec} + k_{el})(L_p + \alpha^{-1})kT/e,$$

где $K = k_{el}(k_{el} + k_{rec})^{-1}$. Решение данной системы уравнений позволяет не только определить величину L_p , но и рассчитать значения констант k_{el} и k_{rec} как функций внешнего смещения. Характерно, что для CdO ($\eta_F=2,0$) увеличение скачка потенциала в ОПЗ на 0,4 В (относительно потенциала плоских зон) приводит к существенному снижению этих констант:

$k_{\text{гес}}$ примерно на 6, а $k_{\text{ел}}$ — на 3 порядка, что связано с особенностями формирования ОПЗ в данной системе.

Значительная роль диффузионных потоков неосновных носителей в формировании фотоотклика, показанная нами на примере вырожденного CdO, проявляется также в случае некоторых других полупроводниковых оксидных электродов, в частности аморфного и аморфно-кристаллического TiO₂, обуславливая возможность протекания фотовосстановительных процессов в условиях внешней поляризации (генерации нетипичного для полупроводников n-типа катодного фототока [65]). Природа катодного фототока до настоящего времени недостаточно понятна и с учетом выполненного исследования [65, 66] в случае поликристаллических оксидов связана как с трансформацией при катодных смещениях обедняющего приповерхностного изгиба зон в обогащенный слой, так и специфическими проявлениями фотопроводимости приповерхностной области оксида, участием в разделении фотогенерированных электронно-дырочных пар внутренних потенциальных барьеров и энергетических неоднородностей [2], а также может иметь “кинетическую” природу, обусловленную увеличением константы скорости акцептирования фотоэлектронов по сравнению со скоростью захвата фотодырок в присутствии сильных электронных акцепторов (таких, как, например, ионы легковосстанавливающихся металлов [66]).

С другой стороны, роль диффузионных потоков носителей зарядов резко возрастает и становится даже доминирующей по сравнению с ролью зарядов, фотогенерированных в области пространственного заряда, в случае нанокристаллических полупроводниковых оксидов. Однако при этом имеет место несколько необычная трансформация понятия неосновных носителей зарядов — их функции переходят от фотодырок к электронам, поток которых через объем полупроводника лимитирует общую скорость фотоэлектрохимического процесса.

Учет особенностей строения области пространственного заряда на границе раздела “оксид/реакционная среда”, наличия объемных энергетических неоднородностей и их параметров, структуры электронных поверхностных состояний и их взаимодействия с энергетическими зонами и перколяционными каналами в оксиде, а также других факторов, определяющих кинетику и механизм зарядового обмена между объемом оксида и его поверхностью, немаловажен также и для понимания закономерностей спектрально-сенситизированных процессов, исследовавшихся совместно с Д.В. Свиридовым, в системах на основе оксидного полупроводника с адсорбированным красителем [67–74]. В частности, анализ поляризационных и спектральных зависимостей фототока для триоксидвольфрамовых электродов, сенситизированных цианиновыми красите-

лями [75, 76], сопоставление их с темновыми процессами на оксидных TiO_2 и WO_3 электродах показали, что если спектрально-сенсibilизированный процесс протекает по механизму переноса электронов от фотовозбужденного состояния красителя в полупроводник, то его эффективность определяется не только хорошо известным условием энергетического соответствия уровней красителя и полупроводника, но и электрокаталитической активностью поверхности полупроводника.

Существенно усложняется механизм сенсibilизационного процесса в довольно часто встречающемся в фотографических и ФЭХ системах случае совместного нахождения на поверхности полупроводникового оксида красителя как в молекулярной (М) форме, так и в виде агрегатов молекул [77, 78]. Сопоставление времени жизни фотоокисленного состояния для различных форм агрегации цианиновых красителей на поверхности WO_3 показало, что одна из этих форм (агрегированная в случае тиакарбоцианиновых красителей и М-форма для имидакарбоцианиновых) может выполнять функцию суперсенсibilизатора по отношению к другой форме. В частности, время жизни фотоокисленного 3,3'-триметил-5,5'-дихлортиакарбоцианинхлорида уменьшается от 0,15 до 0,05 с в результате частичного (на 20%) агрегирования его молекул путем соосаждения с бис-четвертичной пиридиновой агрегирующей добавкой [78]. Рассчитанная в рамках схемы Штерна-Фольмера константа скорости фотопереноса заряда между агрегатами молекул красителя и его М-формой составляет $2 \times 10^9 \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$; при этом сравнение эффективности самосуперсенсibilизации неоднородно-агрегированного полиметинового красителя с суперсенсibilизирующим действием эффективных восстановителей свидетельствует о том, что связывание 50% молекул красителя в агрегаты приводит к такому же суперсенсibilизационному эффекту, как и присутствие в растворе лабильного восстановителя — гидрохинона в концентрации $\sim 10^{-3} \text{ М}$. Сопоставимая, хотя и несколько меньшая эффективность латерального зарядового транспорта в пределах сенсibilизационной компоненты характерна и для случая спектральной сенсibilизации широкозонных оксидов соосажденными агрегатами различных красителей [79]. Таким образом, придание слою адсорбированного сенсibilизатора определенной структурно-энергетической неоднородности может рассматриваться в качестве одного из эффективных средств снижения скорости поверхностной рекомбинации в спектрально-сенсibilизированных фотоэлектрохимических, фотокаталитических и фоторегистрирующих системах.

Наличие латерального обмена фотоиндуцированными зарядами между формами неоднородно-агрегированного красителя в сочетании с существованием заметных различий во влиянии состава контактирующей

среды на положение энергетических уровней различных форм красителя [80] лежит в основе эффектов трансформации спектров сенсibilизированного фотоотклика, наблюдавшихся в сложных спектрально-сенсibilизированных системах при варьировании редокс-потенциала и ионного состава реакционной среды.

Выполненное исследование также показало, что важнейшей особенностью агрегированных красителей по сравнению с мономолекулярными с точки зрения их функционирования в качестве спектральных сенсibilизаторов является возможность разделения фотогенерированных носителей в пределах агрегатов (то есть без прямого участия в этом процессе сенсibilизируемого полупроводникового субстрата) [75,76]. В результате при спектральной сенсibilизации широкозонных полупроводников n-типа агрегатами полиметиновых красителей можно, в зависимости от внешней электрической поляризации, наблюдать протекание не только анодного фототока инжекционной природы, характерного для мономолекулярных красителей-сенсibilизаторов, но и катодного фототока, связанного с необратимым фотовосстановлением акцептора из раствора (например, кислорода), которое сопровождается экстракцией электронов из зоны проводимости полупроводника. Очевидно, что последний процесс является конкурентным по отношению к процессу фотоинжекции заряда в полупроводник и становится преобладающим при небольших отклонениях от потенциала плоских зон, то есть в тех условиях, когда возможна эффективная экстракция основных носителей из полупроводникового субстрата и их захват фотоокисленными состояниями красителя (катион-радикалами, образующимися в результате фотовосстановления кислорода). Эффективность сенсibilизации анодного и катодного фотоэлектрохимического процесса для агрегатов различных красителей может существенно отличаться, причем в ряде случаев (например, в случае N-замещенных полиметинов с объемными сульфалкильными группами) наблюдается фототок исключительно катодного направления в широкой области потенциалов. Фотоанодный процесс при этом почти полностью подавлен и потенциал начала протекания катодного фототока совпадает с потенциалом окисления агрегированного красителя (в случае WO_3 с глубоко лежащим уровнем с-зоны) либо с потенциалом, при котором наличие изгиба зон полностью блокирует выход основных носителей из зоны проводимости полупроводника. Низкая эффективность генерации анодного фототока в этом случае обусловлена наличием на внешней поверхности агрегатов сенсibilизатора объемных заместителей в виде алкильных цепочек с полярными концевыми SO_3^- — группами, которые не только обеспечивают ориентированную адсорбцию агрегатов красителя на ок-

сидной поверхности, но и существенным образом сказываются на координате реакции инъекции носителей в сенсibiliзируемый субстрат возбужденным агрегатом. Указанные объемные заместители, однако, не препятствуют переносу заряда из зоны проводимости полупроводника через поверхностные состояния к катион-радикалам красителя, которые являются принципиально более долгоживущими по сравнению с фотовозбужденными состояниями того же красителя; это позволяет агрегатам выполнять роль эффективного спектрального сенсibilизатора катодных ФЭХ процессов, протекающих на поверхности полупроводника n-типа.

Рассмотренные на примере модельных ФЭХ процессов особенности сенсibilизационного поведения агрегированных красителей (наличие эффектов самосуперсенсibilизации, латерального зарядового транспорта, возможность участия в сенсibilизационном процессе полислоино-адсорбированного агрегирующегося красителя, аномально высокое сечение захвата фотогенерированных носителей кислородом) могут сложным и неоднозначным образом сказываться на формировании фотоотклика сенсibilизированных фотокаталитических (в частности, фоторегистрирующих) систем, поскольку способны влиять на ход как собственно сенсibilизационного, так и десенсibilизационного процессов. При этом особое значение приобретает возможность переноса фотодырок в агрегированном сенсibilизаторе к рекомбинационным центрам (заполненным электронным ловушкам, а также способным окисляться центрам скрытого изображения) за счет трансляции фотогенерированных электронных вакансий в пределах агрегатов, чему должны способствовать большие времена жизни катион-радикалов в агрегатах полиметиновых красителей. Дополнительные возможности для латерального транспорта фотодырок в адсорбционном слое связаны с возможностью их перелокализации на соседний агрегат, причем движущей силой такого процесса является обнаруженное существенное различие в величине потенциалов окисления агрегированного и мономолекулярного красителя, что придает процессам такого рода необратимый характер.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность академику В.В. Свиридову за постоянное внимание к данной работе и плодотворные обсуждения; автор благодарен сотрудникам Белорусского государственного университета Д.В. Свиридову за предоставленные результаты по изучению спектрально-сенсibilизированных систем и за помощь при подготовке данного обзора; С.К. Позняку, исследовавшему фотоэлектрохимию полупроводниковых гетеропереходов, и Е.А. Стрельцову, участвовавшему в изучении гетероструктур "полупроводник – частицы металлов".

Литература

1. Кулак А.И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Мн., 1986. 191 с.
2. Кулак А.И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1989. № 2. С. 3.
3. Пахомов В.П., Кулак А.И., Щукин Г.Л. // Электрохимия. 1978. Т. 15, № 9. С. 1428.
4. Кулак А.И., Пахомов В.П., Свиридов В.В., Щукин Г.Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 4. С. 538.
5. Кулак А.И., Пахомов В.П., Свиридов В.В., Щукин Г.Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 9. С. 1380.
6. Соколов В.Г., Кулак А.И., Свиридов В.В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1978. № 2. С. 19.
7. Кулак А.И., Соколов В.Г., Свиридов В.В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1979. № 3. С. 3.
8. Стрельцов Е.А., Пахомов В.П., Лазоренко-Маневич Р.М., Кулак А. И. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 2. С. 232.
9. Poznyak S.K., Sviridov V.V., Kulak A.I., Samtsov M.P. // J.Electroanal. Chem. 1992. Vol. 340. P. 73.
10. Poznyak S.K., Kulak A.I. // Talanta. 1996. Vol. 43. P.1607.
11. Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Кулак А.И. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29, № 1. С. 23.
12. Шичкова Т.А., Степанова Л.И., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1988. Т. 33, №4. С. 276.
13. Василевская Е.И., Свиридов В.В., Кунцевич Н.И., Кулак А.И. // Докл. АН БССР. 1992. Т. 26, № 10. С. 918.
14. Poznyak S.K., Kulak A.I., Kokorin A.I. // J.Electroanal. Chem. 1998. Vol. 442. P. 99.
15. Кулак А.И., Пахомов В.П., Щукин Г.Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 11. С. 1698.
16. Стрельцов Е.А., Лазоренко-Маневич Р.М., Пахомов В.П., Кулак А.И. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 3. С. 365.
17. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Свиридов Д.В., Пахомов В.П. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 4. С. 546.
18. Стрельцов Е.А., Свиридов В.В., Кулак А.И., Пахомов В.П. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 7. С. 1000.
19. Стрельцов Е.А., Лазоренко-Маневич Р.М., Пахомов В.П., Кулак А.И. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 8. С. 1148.
20. Стрельцов Е.А., Свиридов В.В., Кулак А.И., Пахомов В.П. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 2. С. 208.
21. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Лазоренко-Маневич Р.М. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 2. С. 211.
22. Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Химия высок. энергий. 1990. Т. 24, № 3. С. 226.
23. Позняк С.К., Кулак А.И., Свиридов В.В. // Электрохимия. 1983. Т. 20, № 7. С. 996.
24. Позняк С.К., Кулак А.И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 10. С. 1393.
25. Позняк С.К., Кулак А.И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 11. С. 1531.
26. Позняк С.К., Кулак А.И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 12. С. 1674.
27. Позняк С.К., Кулак А.И. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 1. С.129.
28. Позняк С.К., Кулак А.И. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 1. С. 126.
29. Позняк С.К., Кулак А.И. // Химия высок. энергий. 1990. Т. 25, № 1. С. 46.
30. Poznyak S.K., Kulak A.I. // Electrochim. Acta. 1990. Vol. 35. P. 1941.
31. Позняк С.К., Ивашкевич Л.С., Свиридов В.В., Кулак А.И., Ляхов А.С. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1990. Т. 26, № 2. С. 385.
32. Poznyak S.K., Kulak A.I. // J.Electroanal. Chem. 1990. Vol. 278, N 1 P. 227.
33. Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 1. С. 83.

34. Макута И.Д., Свиридов В.В., Позняк С.К., Кулак А.И. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 6. С. 533.
35. Poznyak S.K., Kulak A.I. // Sensors and Actuators 1994. Vol. B22. P.97.
36. Кулак А.И., Позняк С.К. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 7. С. 929.
37. Кулак А.И., Позняк С.К. // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 1. С. 29.
38. Кулак А.И., Позняк С.К. // Поверхность. 1985. № 5. С. 85.
39. Свиридов Д.В., Позняк С.К., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1985. № 6. С. 25.
40. Позняк С.К., Кулак А.И., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1986. № 1. С. 35.
41. Позняк С.К., Кулак А.И. // Физ. и техника полупроводников. 1985. Т. 19, № 6. С. 1128.
42. Кулак А.И., Свиридов В.В., Позняк С.К. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1985. № 3. С. 49.
43. Poznyak S.K., Makuta I.D., Kulak A.I. // Solar Energy Mater. 1989. Vol. 18, № 6. P. 357.
44. Свиридов Д.В., Макута И.Д., Кулак А.И., Позняк С.К., Бойко Е.Б. // Весці АН БССР. Сер. хим. н. 1993. № 1. С. 60.
45. Позняк С.К., Кулак А.И., Макута И.Д. // Докл. АН БССР 1991. Т. 35, № 9. С. 810.
46. Sviridov D. V., Kulak A.I. // Solar Energy Mater. and Solar Cells. 1995. Vol. 39. P. 49.
47. Кулак А.И., Свиридов В.В., Пахомов В.П., Шукин Г.Л. // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 1. С. 104.
48. Стрельцов Е.А., Свиридов В.В., Кулак А.И., Пахомов В.П. // Электрохимия. 1983. Т. 19, №7. С. 998.
49. Стрельцов Е.А., Свиридов В.В., Кулак А.И., Пахомов В.П. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 1000.
50. Стрельцов И.А., Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Электрохимия 1984. Т. 20, № 12. С. 1671.
51. Мычко Д.И., Мальченко С.Н., Кулак А.И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1986. № 4. С. 42.
52. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Мычко Д.И., Мальченко С.Н., Свиридов В. В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1987. № 3. С. 36.
53. Streltsov E.A., Sviridov V.V., Kulak A.I. et al. // Mater. Chem.Phys. 1990. Vol. 25, № 3. P. 315.
54. Шевченко О.А., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1986. № 5. С. 43.
55. Sviridov D. V., Kulak A.I. // Thin Solid Films. 1991. Vol.198. P. 191.
56. Свиридов Д.В., Кулак А.И., Стрельцов Е.А. // Вестн. Белорус. ун-та. 1986. Сер. 2. № 1. С. 8.
57. Макута И.Д., Позняк С.К., Кулак А.И., Стрельцов Е.А. // Электрохимия. 1988. Т. 25, № 10. С. 1409.
58. Makuta I.D., Poznyak S.K., Kulak A.I., Streltsov E.A. // Phys. status solidi: A. 1989. Vol. 111, № 3. P. 193.
59. Макута И.Д., Позняк С.К., Кулак А.И. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 2. С. 271.
60. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Макута И.Д. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 9. С. 1274.
61. Makuta I.D., Poznyak S.K., Kulak A.I. // Solid Sate Commun.1990. Vol. 76, № 1. P. 65.
62. Макута И.Д., Кулак А.И. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 11. С. 1000.
63. Makuta I.D., Kulak A.I. // J.Phys.Chem.Solids 1994. Vol. 55, № 2. P. 211.
64. Makuta I.D., Poznyak S.K., Kulak A.I. // J.Phys. and Chem. Solids. 1994. Vol.55, № 5. P. 447.
65. Кулак А.И., Свиридов В.В., Позняк С.К. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1987. № 4. С. 24.
66. Стрельцов Е.А., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 5. С. 447.
67. Свиридов Д.В., Меженцев В.А., Кулак А.И. // Химия высок. энергий. 1984. Т. 18, № 5. С. 451.
68. Свиридов Д.В., Ельцов А.В., Кулак А.И., Живич А.В. // Химия высок. энергий. 1985. Т. 19, № 1. С. 67.
69. Позняк С.К., Кулак А.И. // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 5. С. 654.
70. Позняк С.К., Кулак А.И. // Химия высок. энергий. 1985. Т. 13, № 2. С. 128.

71. Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 8. С. 851.
72. Свиридов Д.В., Кулак А.И., Аржанков С.И. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 5. С. 433.
73. Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 6. С. 856.
74. Sviridov D.V., Kulak A.I. // J. Inf. Rec. Mater. 1990. Vol. 18, № 1. P.3.
75. Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Химия высок. энергий. 1987. Т. 21, № 4. С. 343.
76. Sviridov D.V., Kulak A.I., Shapiro B.I. //J. Inf. Rec. Mater. 1987. Vol.15, № 4. P. 243.
77. Свиридов Д.В., Кулак А.И., Шапиро Б.И. // Химия высок. энергий. 1990. № 1. С. 78.
78. Sviridov D.V., Kulak A.I. // New J.Chem. 1991. Vol. 15. P. 539.
79. Sviridov D.V., Kulak A.I., Shapiro B.I. // J.Photochem. and Photobiol. A: Chem. 1992. Vol. 67. P. 377.
80. Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32, № 6. С. 452.